

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE İŞIK GEÇİRGENLİĞİNE
SAHİP ALÜMİNA SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Burcu APAK**

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Müh.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE IŞIK GEÇİRGENLİĞİNE
SAHİP ALÜMİNA SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Burcu APAK
(506091219)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2011
Tezin Savunulduğu Tarih : 09 Haziran 2011**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Onuralp YÜCEL (İTÜ)
Doç. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ (YTÜ)**

HAZİRAN 2011

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmamın yönetimini üstlenen, her konuda bana yol gösteren izinden yürümeye çalıştığım çok değerli hocam Doç. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN'e,

Tez çalışmam süresince yönetimlerindeki laboratuvarlardan faydalanmama izin veren saygı değer hocalarım Prof. Dr. Onuralp YÜCEL ve Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e,

Tez çalışmam sırasında anlayış ve desteklerini gördüğüm değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Bora DERİN ve Yrd. Doç. Dr. Şeref SÖNMEZ'e,

Deneylerimin gerçekleştirilmesinde çok büyük emeği geçen, bana yardımlarını hiç bir zaman esirgemeyen Tek. Hasan DİNÇER, Yük. Met. Müh. Ahmet TURAN ve Ser. Müh. Halide Esra KANBUR'a,

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen Yük. Met. Müh. Yeliz DEMİRAY, Yük. Met. Müh. Murat ALKAN, Yük. Met. Müh. Mehtap Deniz ÜNLÜ, Yük. Met. Müh. Can AKKAŞ, Met. Müh. Özlem ALTINORDU ve bütün Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Teknolojileri Uygulama Araştırma Merkezi çalışanlarına,

Hayatım boyunca attığım her adımda olduğu gibi tez sürecimde de desteklerini hep arkamda hissettiğim annem Binnur APAK ve babam Sudi APAK'a,

Tez çalışmam sırasında da desteği ile hep yanımda olan Yiğit EROĞLU'na,

109M584 nolu proje kapsamında bu tezin gerçekleştirilmesindeki maddi desteği için TÜBİTAK'a,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2011

Burcu APAK

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK İNCELEMELER.....	3
2.1 Alümina (Al_2O_3).....	3
2.2 Saydamlık.....	5
2.2.1 Polikristallerde ışık geçirgenliği	8
2.3 Saydam Seramikler	12
2.4 Saydam Seramiklerin Üretim Yöntemleri.....	12
2.4.1 Sıcak pres (HP)	13
2.4.2 Sıcak izostatik presleme (HIP).....	15
2.4.3 Spark plazma sinterleme	17
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	25
3.1 Kullanılan Hammaddeler	25
3.2 Deneylerin Yapılışı	26
4. DENEY SONUÇLARI ve SONUÇLARIN İRDELENMESİ.....	37
4.1 Yoğunluk Ölçüm Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi.....	37
4.2 Sertlik ve Kırılma Tokluğu Ölçüm Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi .	45
4.3 SEM Görüntülerinin İrdelenmesi	53
4.4 Işık Geçirgenliği Ölçüm Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi.....	65
5. GENEL SONUÇLAR	71
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ.....	81

KISALTMALAR

SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
XRD	: X Işınları Difraktometresi
HIP	: Sıcak İzostatik Presleme
CIP	: Soğuk İzostatik Presleme
SPS	: Spark Plazma Sinterleme

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Inframmat Advanced Materials ve Taimei Chemicals şirketlerinden temin edilen iki farklı toz özellikleri.	25
Çizelge 3.2 : Katkısız alümina tozu ile gerçekleştirilen deneylerin parametreleri.	27
Çizelge 3.3 : Inframmat Advanced Materials tozlarından hareketle farklı miktar ve dopantlar kullanılarak doplanmış alümina tozu ile gerçekleştirilen deneylerin SPS parametreleri.	28
Çizelge 3.4 : TM-DAR tozlarından hareketle MgO dopantı kullanılarak doplanmış alümina tozu ile gerçekleştirilen deneylerin SPS parametreleri.....	29
Çizelge 3.5 : Spark Plazma Sinterleme cihazı kullanılarak tek dopant ilave edilmiş alümina tozları ile gerçekleştirilen deneylerin parametreleri.	30
Çizelge 3.6 : Spark Plazma Sinterleme cihazı kullanılarak iki dopant ilave edilmiş alümina tozları ile gerçekleştirilen deneylerin parametreleri.	31
Çizelge 4.1 : Inframmat Advanced Materials'dan alınan tozların SPS ile sinterlemesi ile elde edilen numunelere ait yoğunluk değerleri.	37
Çizelge 4.2 : Taimei Chemicals'dan temin edilen TM-DAR marka tozların SPS ile sinterlemesi ile elde edilen numunelere ait yoğunluk değerleri.	41
Çizelge 4.3 : Inframmat Advanced Materials tozların SPS yöntemi ile sinterlemesi sonucu elde edilen numunelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri..	46
Çizelge 4.4 : Taimei Chemicals'dan temin edilen TM-DAR marka tozların SPS ile sinterlemesi ile elde edilen numunelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.....	49
Çizelge 4.5 : SPS ile elde edilen malzemelerin spektrofotometre kullanılarak çeşitli dalga boylarında ölçülen doğrusal ışık geçirgenlik değerleri.....	66

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Alüminyum oksit yapısı	3
Şekil 2.2 : Band aralığına sahip bir malzemenin şematik band yapısı.	5
Şekil 2.3 : Malzeme kalınlığının numuneye şematik olarak etkisi.....	6
Şekil 2.4 : Saydamlığı etkileyen mikroyapı faktörleri.....	9
Şekil 2.5 : Nematik yönlendirici (mavi çizgiler) ve ışık demetinin farklı polarizasyonları (oklar).	11
Şekil 2.6 : Çift kırılmalı malzeme boyunca ilerleyen ışık polarizasyonu.....	11
Şekil 2.7 : Sıcak Pres Şematik Görünümü.....	14
Şekil 2.8 : Sıcak İzostatik Pres Şematik Görünümü	16
Şekil 2.9 : Spark Plazma Sinterleme Sisteminin Şematik Görüntüsü	18
Şekil 3.1 : Inframat Advanced Materials tozunun XRD analizi.....	25
Şekil 3.2 : TM-DAR marka tozun XRD analizi.	26
Şekil 3.3 : Deneylerde kullanılan ısıtma rejimleri	31
Şekil 3.4 : Deneysel çalışmalara ait akış şeması.....	33
Şekil 4.1 : Katkısız olarak sinterlenen alümina numuneler ile ağırlıkça % 0,1 MgO ilave edilen numunelerin sinterleme sıcaklığı ile rölatif yoğunluk değişimi.	39
Şekil 4.2 : 1300 ve 1340 °C’de 80 MPa basınçta 5 dakika sinterlenen numunelerin rölatif yoğunluk değerlerinin % MgO ve % Y ₂ O ₃ içeriği ile değişimi.	40
Şekil 4.3 : Tekli dopant içeren alümina numunelerinin farklı ısıtma rejimleri ile spark plazma sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.	44
Şekil 4.4 : Çiftli dopant içeren alümina numunelerinin farklı ısıtma rejimleri ile spark plazma sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.	44
Şekil 4.5 : 1300 °C’de 5 dakika süre ile 80 MPa basınçta spark plazma sinterlenen numunelerin % MgO içeriği ile sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinin değişimi.	47
Şekil 4.6 : 1300 ve 1340 °C’de 80 MPa basınçta 5 dakika sinterlenen numunelerin sertlik değerlerinin % MgO ve % Y ₂ O ₃ içeriği ile değişimi.	48
Şekil 4.7 : 1300 ve 1340 °C’de 80 MPa basınçta 5 dakika sinterlenen numunelerin kırılma tokluğu değerlerinin % MgO ve % Y ₂ O ₃ içeriği ile değişimi.	48
Şekil 4.8 : Tekli dopant içeren alümina numunelerinin farklı ısıtma rejimleri ile SPS sinterlenmesi sonucu elde edilen sertlik değerleri.....	50
Şekil 4.9 : Tekli dopant içeren alümina numunelerinin farklı ısıtma rejimleri ile spark plazma sinterlenmesi sonucu elde edilen kırılma tokluğu değerleri .51	
Şekil 4.10 : Çift dopant içeren alümina numunelerinin farklı ısıtma rejimleri ile spark plazma sinterlenmesi sonucu elde edilen sertlik değerleri.	52
Şekil 4.11 : Çoklu dopant içeren alümina numunelerinin farklı ısıtma rejimlerinde sinterlenmesi sonucu elde edilen kırılma tokluğu değerleri.....	52
Şekil 4.12 : Spark plazma sinterleme yöntemi ile sinterlenen katkısız alüminaya ait kırık yüzey SEM görüntüsü (X 5000) a. (1.1) 1300 °C’de 80 MPa	

basınçta 5 dakika süre ile sinterlenen numune b. (1.2) 1200 °C’de 90 MPa basınçta 5 dakika süre ile sinterlenen numune.....	53
Şekil 4.13 : SPS yöntemi ile sinterlenen % 0,1 MgO içeren alüminaya ait kırık yüzey SEM görüntüsü (X 20000) a.1200 °C’de 5 dakika b.1200 °C’de 7 dakika c. 1300 °C’de 3 dakika d.1300 °C’de 5 dakika ile sinterlenen numune.	54
Şekil 4.14 : SPS yöntemi ile 1250 °C’de 80 MPa basınçta 5 dakika sinterlenen % 0,1 MgO içeren alüminaya ait kırık yüzey SEM görüntüsü (X 20000) a. 200 °C/dk’lık ısıtma hızı ile ısıtılan b. 120 °C/dk’lık ısıtma hızı ile ısıtılan numune.	54
Şekil 4.15 : Farklı sıcaklıklarda SPS ile sinterlenmiş alüminaların dağlanmış mikro yapı fotoğrafları 1300 °C: a. % 0,4Y ₂ O ₃ b. % 0,1MgO + % 0,3Y ₂ O ₃ c. % 0,2MgO + % 0,2 Y ₂ O ₃ d. % 0,4 MgO 1340 °C: e. % 0,4 Y ₂ O ₃ f. % 0,1 MgO + % 0,3 Y ₂ O ₃ g. % 0,2 MgO + %0,2 Y ₂ O ₃ h. %0,4 MgO.....	56
Şekil 4.16 : % 0,5 MgO içeren a. (1.24) 100 °C/dk ile b. (1.25) 50 °C/dk ile ısıtılarak 1300 °C’de 5 dakika süre ile 80 MPa basınç altında SPS ile sinterlenen numunelere ait dağlanmış yüzey görüntüsü (X5000).	57
Şekil 4.17 : TM-DAR tozlarından hareketle 100 °C/dk’lık ısıtma hızı ile 80 MPa basınç altında 1300 °C’de 5 dakika süre ile SPS kullanılarak sinterlenen a. katkısız b. 150 ppm MgO içeren alümina numunelere ait dağlanmış yüzey görüntüsü (X5000).	57
Şekil 4.18 : 1150 °C’de 80 MPa basınç altında 20 dakika süre ile çok yavaş ısıtma hızlarında (8 °C/dk) ısıtılarak gerçekleştirilen SPS deneylerine ait a. katkısız b. 150 ppm MgO içeren alümina numunelere ait dağlanmış yüzey görüntüsü (X20000).	58
Şekil 4.19 : 1175 °C’de 80 MPa basınç altında 20 dakika süre ile çok yavaş ısıtma hızlarında (8 °C/dk) ısıtılarak gerçekleştirilen SPS deneylerine ait 150 ppm a. MgO (2.8) b. Y ₂ O ₃ (2.9) c. TiO ₂ (2.17) d. CaO (2.20) içeren alümina numunelere ait dağlanmış yüzey görüntüsü (X20000).	59
Şekil 4.20 : 1300 °C’de 80 MPa basınç altında 5 dakika süre ile çok yavaş ısıtma hızlarında (8 °C/dk) ısıtılarak gerçekleştirilen SPS deneylerine ait 150 ppm a. MgO (2.21) b. Y ₂ O ₃ (2.14) içeren alümina numunelere ait dağlanmış yüzey görüntüsü (X20000).	60
Şekil 4.21: 1300 °C’de 80 MPa basınç altında 5 dakika süre ile çok yavaş ısıtma hızlarında (8 °C/dk) ısıtılarak gerçekleştirilen SPS deneylerine ait 150 ppm a. TiO ₂ (2. 18) b. CaO (2.19) içeren alümina numunelere ait dağlanmış yüzey görüntüsü (X10000).	60
Şekil 4.22 : 1300 °C’de 80 MPa basınç altında 5 dakika süre ile hızlı ısıtma hızında (100 °C/dk) ısıtılarak gerçekleştirilen SPS deneylerine ait 150 ppm a. MgO b. Y ₂ O ₃ (2. 10) c. TiO ₂ (2.15) d. CaO (2.16) içeren alümina numunelere ait dağlanmış yüzey görüntüsü (X10000).	61
Şekil 4.23 : 1175 °C’de 80 MPa basınç altında 20 dakika süre ile çok yavaş ısıtma hızında (8 °C/dk) ısıtılarak gerçekleştirilen SPS deneylerine ait a. 150 ppm MgO ve 150 ppm Y ₂ O ₃ (2. 23) b. 150 ppm MgO ve 150 ppm TiO ₂ (2.30) c. 150 ppm MgO ve 150 ppm CaO (2.28) içeren alümina numunelere ait dağlanmış yüzey görüntüsü (X20000).	62
Şekil 4.24 : 1300 °C’de 80 MPa basınç altında 5 dakika süre ile hızlı ısıtma hızlarında (100 °C/dk) ısıtılarak gerçekleştirilen SPS deneylerine ait a. 150 ppm MgO ve 150 ppm Y ₂ O ₃ (2. 22) b. 150 ppm MgO ve 150 ppm	

	TiO ₂ (2.27) c. 150 ppm MgO ve 150 ppm CaO (2.29) içeren alümina numunelere ait dağlanmış yüzey görüntüsü (X10000)	63
Şekil 4.25 :	1300 °C’de 80 MPa basınç altında 5 dakika süre ile çok yavaş ısıtma hızlarında (8 °C/dk) ısıtılarak gerçekleştirilen SPS deneylerine ait a. 150 ppm MgO ve 150 ppm Y ₂ O ₃ (2.24) b. 150 ppm MgO ve 150 ppm TiO ₂ (2.25) c. 150 ppm MgO ve 150 ppm CaO (2.26) içeren alümina numunelere ait dağlanmış yüzey görüntüsü (X10000)	64
Şekil 4.26 :	SPS ile üretilen alümina numunelerin objektife konulması ile elde edilen görüntüler a. Inframat Advanced Materials tozu ile elde edilen en yüksek yoğunluklu numune (1.8) b. TM-DAR marka toz ile sinterlenen katkısız alümina (2.3) c. 150 ppm MgO içeren TM-DAR marka toz ile spark plazma sinterlenen alümina (2.4) d. 2.4 kodlu numunenin 900 °C’de 50 saat süre ile tavlanan alümina	65
Şekil 4.27 :	Saydam alüminaların gönderilen ışığın dalga boyuna göre % doğrusal geçirgenlik değeri.	66
Şekil 4.28 :	Tekli dopant içeren ve yavaş ısıtılan alüminaların değişen dalga boyu ile ışık geçirgenlik değerleri	68
Şekil 4.29 :	Çiftli dopant içeren ve yavaş ısıtılan alüminaların değişen dalga boyu ile ışık geçirgenlik değerleri	68
Şekil 4.30 :	8 °C/dk’lık ısıtma hızı ile ısıtılarak 1175 °C’de 20 dakika süre ile sinterlenen 150 ppm MgO ve 150 ppm Y ₂ O ₃ içeren numune.....	69

SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE IŞIK GEÇİRGENLİĞİNE SAHİP ALÜMİNA SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu çalışmada optik, medikal ve balistik amaçlı kullanımlara uygun saydam Al_2O_3 seramiklerinin Spark Plazma Sinterleme yöntemiyle eldesinde ısıtma hızı, kademeli ısıtma yöntemi, sinteleme basıncı, çeşitli sinterleme dopantlarının tekli ve çoklu ilaveleri parametreleri incelenmiştir.

Spark Plazma Sinterleme yöntemi ile yapılan deneylerde iki farklı Al_2O_3 toz kullanılmıştır (Inframat Advanced Materials ve TM-DAR). Birinci grup deneyler Inframat Advanced Materials marka Al_2O_3 toz kullanılarak 1150-1350 °C’de, 80 MPa basınçta 35-200 °C/dk ısıtma hızı ile, 5-20 dk sürede gerçekleştirilirken, ikinci grup deneyler TM-DAR marka Al_2O_3 toz kullanılarak 1150-1300 °C’de, 80 MPa basınçta, 5 ila 100 °C/dk ısıtma hızı, 5-20 dk sürede gerçekleştirilmiştir.

Spark Plazma Sinterleme yöntemi ile elde edilen Al_2O_3 seramiklerden ulaşılan en yüksek rölatif yoğunluk değeri birinci grup deneyler için % 99,7 olup % 0,1 MgO doplanmış aluminanın 1300 °C’ de, 80 MPa basınçta, 5 dk süre ile sinterlenmesi ile elde edilmiştir. İkinci grup deneylerde birçok numunede teorik yoğunluk elde edilmiştir. En yüksek sertlik değerine Al_2O_3 + % 0,4 MgO toz karışımının 1340 °C’de, 80 MPa basınçta, 100 °C/dk ısıtma hızı ile 5 dk süre ile sinterlenmesi ile, 20,4 GPa olarak ulaşılmıştır. İkinci grup deneylerde ise bu değer 24,2 GPa olarak 1175°C’de, 80 MPa basınçta, 20 dk sürede sinterlenen 150 ppm MgO ve 150 ppm CaO içeren numunede ölçülmüştür.

İki farklı Al_2O_3 toz ile elde edilen numuneler kıyaslandığında, ikinci grup deneylerde saydamlık elde edilmiştir. Spark Plazma Sinterleme yöntemi ile saydam Al_2O_3 seramiklerin eldesinde ısıtma hızının azaltılması ile doğrusal ışık geçirgenliği önemli ölçüde artmıştır.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ALUMINA CERAMICS WITH LIGHT TRANSMISSION BY SPARK PLASMA SINTERING

SUMMARY

In this study, the transparent Al_2O_3 ceramics that are suitable for optical, medical and ballistic uses were manufactured by SPS and the effects of parameters such as heating rate, gradual heating methods, sintering pressure, various sintering dopants were analyzed.

Two different Al_2O_3 powders (Inframat Advanced Materials and TM-DAR) were used in spark plasma sintering experiments. Whereas first group of experiments were carried out with Inframat Advanced Materials branded powders at 1150-1350 °C under 80 MPa pressure with 35-200 °C/min heating rates for 5 – 20 minutes, second group experiments were held with using TM-DAR alumina powders at 1150-1300 °C under 80 MPa pressure with 5-100 °C/min heating rates for 5 – 20 minutes.

The highest relative density value reached in Al_2O_3 ceramics obtained with spark plasma sintering is 99.7 % in the sample which contains 0.1 % MgO sintered at 1300 °C under 80 MPa pressure for 5 minutes. Theoretical density in few of the second group of experiments is obtained. The highest hardness value as 20,4 GPa is achieved in the alumina sample with 0.4 % MgO which is sintered at 1340 °C under 80 MPa pressure with 100 °C/min heating rate for 5 minutes. This value is measured as 24,2 GPa in second group experiments in the sample doped with 150 ppm MgO and 150 ppm CaO sintered at 1175°C under 80 MPa applied pressure for 20 minutes.

When two different branded Al_2O_3 powders were compared, transparency is obtained in the second group experiments. In line transmittance is improved significantly with decreasing heating rate of spark plasma sintering of alumina ceramics.

1. GİRİŞ

Al_2O_3 , yüksek sertlik, yüksek mukavemet, yüksek sıcaklık dayanımı, mükemmel dielektrik özellikleri, yüksek sıcaklıklarda yüksek aşınma ve korozyon direnci gibi özellikleri ile savunma sanayi, nükleer endüstri ve metalurji sektöründe geniş bir uygulama alanında kullanılmaktadır. Yüksek gerilim izolatörü, yüksek sıcaklık elektrik izolatörü, elektronik altlık, fırın astarı ve tüpü, vida ve tel modeli, öğütücü, balistik zırh, biyomedikal amaçlarla, termometre sensörü kullanım alanlarından bazılarıdır.

Son yıllarda Al_2O_3 'nın optik özelliklerinin geliştirilmesiyle, Al_2O_3 optik alanda aranan bir malzeme olmuştur. Saydam seramikler optik, medikal ve balistik alanlardaki uygulamaları nedeniyle oldukça ilgi çeken malzemelerdir. Bu malzemeler, tek kristal veya çok kristalli yapılar halinde üretilebilirler. Tek kristalli yapılarla kıyaslandığında, çok kristalli saydam seramik malzemelerin üretim maliyetleri düşük ve büyük çaplı ürün eldesi kolaydır. Poli kristalin saydam seramikler mükemmel mekanik özellikleri ve düşük üretim maliyetleri nedeniyle endüstriyel kullanımda giderek daha fazla önem taşımaktadırlar. Ancak sintrelenmiş polikristalin seramik malzemeler, taneler, tane sınırları, ikincil fazlar ve porlar gibi optik özellikleri önemli ölçüde etkileyen karmaşık mikro yapılar sergilerler.

Endüstride, saydam seramiklerin üretimi genellikle, tozların enjeksiyon kalıplanmasının ardından gerçekleştirilen sinterlemeyle yapılır. Bu nedenle sinterleme prosesi yüksek saydamlığın sağlanmasında temel adımdır. Bu tür malzemelerde sinterleme prosesi, uzun sürede gerçekleştirilen ve genellikle iri tane boyutlarının elde edildiği, mekanik ve optik özelliklerin olumsuz etkilendiği basınçsız sinterleme ya da daha yüksek saydamlıkla sonuçlanan ve basınçsız sinterlemeye göre daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen Sıcak Presleme (HP) veya Sıcak İzostatik Presleme (HIP) ile gerçekleştirilmektedir.

Sinterlenmiş mikron altı tanelere sahip Al_2O_3 , kompaktlanmış pencere malzemeleri içinde tüm saydam-transparent malzemelerin en sertidir. Sertliği, aşınma direnci,

uçuşlardaki zorlu atmosfer koşullarına dayanımı saydam Al_2O_3 'yı helikopter camı uygulamalarından medikal cihazlarda elektro optik sensörlere, missillerde pencere ve kapsül kubbelerine kadar geniş bir uygulama için önemli bir aday haline getirmektedir.

Son yıllarda saydam seramiklerinin elde edilmesi üzerine yapılan çalışmalarda düşük voltaj yüksek akımlarda, kesikli DC akımının grafit kalıba yerleştirilen toz malzeme üzerine doğrudan düşürüldüğü ve bu esnada malzemeye basıncın da uygulandığı Spark Plazma Sinterleme (SPS) tekniği de denenmektedir. SPS tekniğinde sinterleme işlemi geleneksel yöntemlere (basıncsız sinterleme, sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme) nazaran düşük sıcaklıklarda ve kısa sürelerde tane irileşmesi meydana gelmeden tamamlandığından, poli kristalin saydam seramiklerin eldesinde, elde edilecek malzemenin optik ve mekanik özellikleri açısından avantajlıdır.

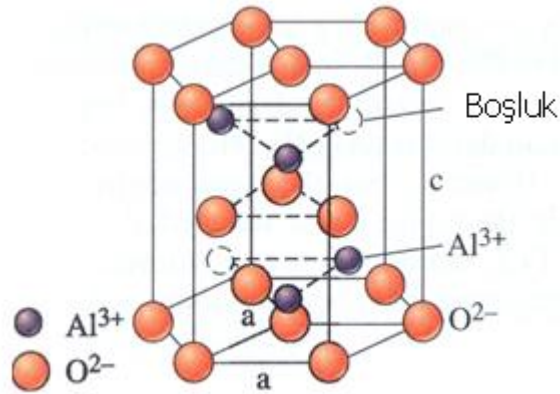
SPS tekniği, Al_2O_3 'nın elektriksel iletkenliğinin düşük (yalıtkan) olması nedeniyle, yalıtkan malzemelerin Spark Plazma Sinterleme Sisteminde sinterleme mekanizmalarının aydınlatılması için özellikle optik özelliklere sahip olmayan, yüksek sertlik ve mekanik özellikler gösteren, opak Al_2O_3 seramiklerin geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmasına rağmen, bu yöntemle transparan Al_2O_3 üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda yayınlanmaya başlamıştır.

Bu çalışmada optik, medikal ve balistik amaçlı kullanımlara uygun saydam Al_2O_3 seramiklerinin Spark Plazma Sinterleme yöntemiyle eldesinde ısıtma hızı, sinterleme basıncı, çeşitli sinterleme dopantlarının tekli ve çoklu ilaveleri gibi parametreler incelenmiştir. 100 nm boyutunda yüksek safiyette Al_2O_3 tozlarından hareketle, SPS tekniği ile farklı ısıtma hızları (5 °C/dak-200°C/dak.), farklı sinterleme basınçları ve farklı dopantların tekli ve çoklu halde ilavelerinde (MgO, Y_2O_3 , TiO_2 , CaO, MgO+ Y_2O_3 , MgO+ TiO_2 , MgO+CaO) alümina seramikleri elde edilmiş, elde edilen ürünlerin görünür dalga boyunda refraktif indeks, doğrusal geçirgenlik gibi optik özellikleri, yoğunluk gibi fiziksel özellikleri, sertlik, elastik modül, kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerinin yanı sıra taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile tanelerin morfolojik yapısı ilaveler katkısında oluşan yapılar karakterize edilerek, faz tayinlerinde X-ışınları difraksiyonundan yararlanılmıştır.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Alümina (Al_2O_3)

Alümina, dünyada en çok kullanılan oksit malzemeleri arasındadır. En yaygın alüminyum oksit formu α -alüminyum oksit ya da mineral adı ile korundumdur. Korundum, Şekil 2.1’de de görüldüğü gibi yedi Bravais kafes sistemlerinden rombohedral kristal yapısına sahiptir. Oksijen iyonları hekzagonal sıkı paket yapısını oluştururken, yapının üçte ikisini oluşturan alüminyum iyonları oktahedral boşluklarda yerlerini alır. Alüminyum +3, oksijen –2 değerli olduğundan elektriksel yansızlığın sağlanabilmesi için her üç O^{2-} iyonuna karşılık iki Al^{3+} iyonu bulunur. Bu yüzden, alüminyum iyonları HSP kafesinde sekizyüzlü yerlerin üçte ikisini doldurabilir. Bu durumda yapıda şekil bozukluğu ortaya çıkar [1, 2]. Ayrıca, Al_2O_3 seramik sisteminde birkaç yarı kararlı polimorfik formlar görülmektedir. Bunlar γ (kübik spinel), δ (tetragonal), θ (monoklinik), η (kübik spinel), κ (ortorombik), χ (kübik) ve β (hekzagonal) formlardır [3].



Şekil 2.1 : Alüminyum oksit yapısı [2].

Dünya alümina üretiminin % 95’den fazlası yüksek saflıkta son ürün temin eden Bayer teknolojisi ile yapılmaktadır. Bayer prosesi, Hall–Heroult elektrolitik prosesinden (alüminyum üretimi) sadece bir yıl sonra 1887 yılında keşfedilmiş olup

1893 yılında Fransa’da uygulamaya başlanmıştır [4]. Hammadde olarak genellikle gibsitik ve böhmistik boksitler, nadiren de diyasporitik boksitler kullanılmaktadır [5].

Bayer Prosesi ile boksitten üretilen alüminanın yaklaşık % 93’ü metalurjik alüminadır ve alüminyum üretimi için kullanılmaktadır. Alüminyum metalinin eldesi dışındaki amaçlar için kullanılan alüminyum hidroksit ve alümina ürünlerine özel alümina adı verilmektedir. Çeşitli işlemlerden aktif alümina veya kalsine alüminalar üretilmektedir [5,6].

Nanometre boyuttaki alümina partikülleri mikrometre boyutlular ile kıyaslandığında daha büyük yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle birçok üstün özelliğe sahiptir. Aglomere olmayan ultra ince seramik tozları homojen yapılarına bağlı olarak birçok teknik uygulamalarda kullanılabilirler. Termal, kimyasal, optik ve katalitik özelliklerinden dolayı kaplama, rezistans, refrakter malzemeler, abrasif taneler ve ileri teknoloji seramiklerin üretiminde kullanılırlar. Fiziko - kimyasal olarak önemli birçok özelliğe sahip olduğu için (yüksek termal direnç, sertlik, asit ve bazlara karşı yüksek direnç vb.) üretim alanları geniştir [7].

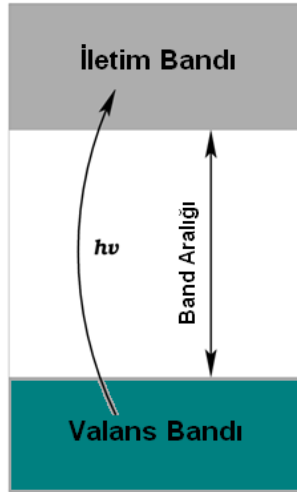
Mikrometreden nanometre boyuta kadar olan ince korund tozlarını sentezlemek için sol-gel, çöktürme, buhar fazı reaksiyonu, alev spreyi pirolizi ve hidrotermal yöntemler gibi çok farklı kimyasal metotlar kullanılmaktadır [8,9]. α -alümina tozunu elde etmek oldukça zordur, α -Al₂O₃ yüksek sıcaklıkta toz haline geldikten sonra stabil fazda kalması, toz taneciklerinin hemen büyümesine neden olur ve nano ölçekteki partikülleri elde etmeyi zorlaştırır. Bir diğer sebep ise α -Al₂O₃ partiküllerinin birleşik olarak durmaya eğimli olmalarıdır [8].

Sinterlenmiş nano alüminyum oksit yaygın olarak potalarda, refrakter boru ve çubuklarda, yüksek sıcaklık dayanımı, aşınma ve korozyon direnci nedeniyle tercih edilir. Alümina yüksek sıcaklıkta sertliğini koruma özelliğine sahip bir malzemedir. Alüminanın termal iletkenliğini ve termal şok direncini arttırmak için silisyum karbür eklenebilir. Tek başına alümina, ateşleme bujisi uygulamalarında ve yüksek sodyumlu buhar lambalarında sıklıkla kullanılır. Ayrıca, sinterlenmiş alümina roketlerde, radarların dış haznelerinde ve diğer parçalarında da uygulama alanı bulur. Roketlerin bazı bölümleri radar sinyallerine karşı transparan olmalıdır, alüminanın

dielektrik ve termal özellikleri de alüminayı bu alanda kullanımı açısından benzersiz kılar [7].

2.2 Saydamlık

Bir ışık ışınının absorbe edilmesi veya geçirilmesi o ışının enerjisine ve malzemenin iletim veya valans bantları arasındaki enerji aralığına bağlıdır. Fotonlar bir elektronu yüksek enerji seviyesine uyarmak için yeterli enerjiye sahip değilse, absorbe edilme yerine geçirilir ve malzeme saydam olarak nitelendirilir. Metallerde band aralığı yoktur ve hemen hemen bütün fotonlar absorbe edilir. Yüksek saflıkta seramik ve polimerlerde enerji aralığı büyük olduğundan malzeme görülebilen ışığı da içeren yüksek enerji fotonları için saydam görülebilir. Yarı iletkenlerde, fotonlar, enerjileri verici veya alıcı enerji aralıklarından küçük olmadıkça absorbe edilir. Bu nedenle yarı iletkenler kısa dalga boyları için saydam değilken, uzun dalga boylu fotonlar için saydamdır [2].



Şekil 2.2 : Band aralığına sahip bir malzemenin şematik band yapısı.

Işık geçirgenliği (I/I_0) sadece malzemenin kristal karakteristiklerine değil, aynı zamanda tane boyutu ve mikroyapısına da bağlıdır [10,11]. Geçirgenlik ve diğer optik parametreler şu formülle açıklanabilir:

$$\frac{I}{I_0} = (1 - R)^2 \exp(-\mu_a t) \quad (2.1)$$

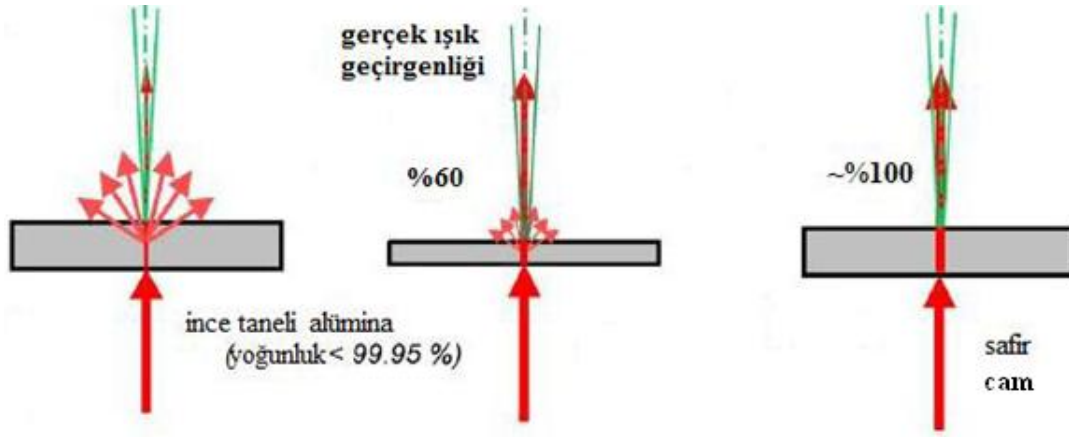
I: geçirilen ışık şiddeti

I_0 : gelen ışık şiddeti

R: yansıma

μ_a : absorpsiyon katsayısı

t: numune kalınlığı



Şekil 2.3 : Malzeme kalınlığının numuneye şematik olarak etkisi [12].

Şekil 2.3 ve Eşitlik 2.1’de görülebileceği gibi aslında tamamen saydam ifadesi sadece kalınlıktan bağımsız olarak, ışığı tümüyle geçiren malzemeler için kullanılabilir. Fakat pratik olarak bu mümkün değildir, malzeme kalınlığının artması gelen ışığın daha çok saçılmasına neden olarak, geçirilen ışık miktarını azaltır [12].

Absorpsiyon katsayısı ise şöyle formüle edilebilmektedir:

$$\mu_a = \alpha + S_{im} + S_{op} \quad (2.2)$$

α : elektron geçişine bağlı absorpsiyon terimi

S_{im} : yapısal homojensizliğe bağlı saçılma terimi

S_{op} : optik anizotropiye bağlı saçılma terimi

Bir numuneye ışık ışını gönderildiğinde, rezonansa bağlı olarak enerjinin bir kısmı absorblanır. Gelen ışın, elektronların düşük enerji seviyesinden daha yüksek enerji seviyesine uyarılmasını sağlar. Gelen ışık ışınının frekansı ile numunenin doğal frekansı çakışırsa, rezonans meydana gelir ve ışık absorblanır, bu da ışığın geçirilme miktarını azaltır [11].

Eşitlik 2.2’de de belirtildiği gibi mikroyapı homojenliği, diğer bir değişle ana matriksten çok farklı refraktif indis değerine sahip ikincil fazların, tane sınırlarının ve porların yapıda bulunmaması, malzemelerin ışık geçirgenliğini artırmada çok önemlidir [11,12].

Ayrıca, sinterleme sonrası oluşan tanelerin küçüklüğü, hareket ve mikroplastisiteyi (dislokasyon, ikizlenme) sınırlayarak malzemelerin daha sert olmasına neden olur [13]. Tane büyümesi, malzemelerin mekanik özelliklerini etkilediği gibi optik özelliklerinde de göz önüne alınması gereken çok önemli bir parametredir. Rayleigh ışık saçılım teorisine (bir ışık ışınının veya elektromanyetik radyasyonun dalgaboyundan daha küçük taneler tarafından elastik olarak saçılması) göre, malzemede yüksek saydamlık eldesi için, gelen ışığın dalga boyundan daha küçük kristallere sahip mikroyapı şarttır [14,15]. Buna ek olarak polikristal malzemeler ancak yüksek yoğunluğa sahip olduklarında saydamlık kazanırlar [16]. Bazı durumlarda sadece % 0,1 kalan porozite bile saydamlığı tamamen yok edebilir [17]. Peelen ve Metselaar’ın çalışma ve hesaplarına göre, çok yüksek yoğunluklu malzemeler bile çokça por içerirler ve malzemeye gelen her ışın mutlaka en az bir pora çarpar [17]. Kısaca, polikristalin alümina malzemelerde saydamlık, gelen ışığın dalga boyuna oranla tanelerin ve porların çok daha küçük boyutlarda olması ve gelen ışığın numuneden doğruca geçebilmesi ile açıklanır.

Malzemelerin doğrusal ışık geçirgenliği ile tane boyutları arasında Apetz ve Bruggen tarafından Rayleigh-Gans ve Debye teorileri baz alınarak bir analiz oluşturulmuştur. Analizlerine göre, tane yarıçapı r , gelen ışığın dalga boyu λ ’ya kıyasla daha küçükse polikristalin saçılma katsayısı o kadar küçük olacak, ışık o kadar çok geçirilecektir. (Δn : refraktif indeks farkı ($=0,0053$)) [17].

$$C_{sca} = 3 \frac{\pi^2 \Delta n^2}{\lambda^2} r \quad (2.3)$$

2.2.1 Polikristallerde ışık geçirgenliği

Minimum ışık absorpsiyonu, elektromagnetik dalgalar ile malzemenin en az derecede etkileşimini gerektirdiğinden, saydam parçalar için malzeme seçimi elektriksel olarak yalıtkan malzemeler üzerine yoğunlaşmıştır. Bahsedilen durum serbest elektron bulutlarına sahip metaller için çok zordur. Saçılma kayıpları ancak malzeme optik olarak homojen olduğunda (farklı n değerine sahip ikincil faz gibi), izotropik olduğunda (çift-kırılım olmadığı) en azdır.

Bilindiği gibi, cam en yaygın geleneksel saydam malzemedir. Kolay ve limitsiz şekillendirilebilme (üfleme gibi) özelliklerine sahip camın en büyük kusuru, sadece düşük sıcaklıklarda kararlı olması ve orta dereceli sıcaklıklarda bile mekanik ve korozyon özellikleri açısından dayanıksız olmasıdır.

Bir diğer yaygın malzeme ise tek kristalli saydam “seramik” yalıtkanlardır. Bu malzemeler, lazer ve mekanik saatler v.b. gibi endüstriyel uygulamalar için çok çeşitli yöntemler ile elde edilebilir. Fakat pahalı ve sadece basit şekillerde üretilibilmeleri ile kübik olmayan tek kristaller dikkate alındığında mekanik ve optik özellikler açısından izotropik malzemelere kıyasla bazı dezavantajlara sahip olması, daha geniş kullanım için uygun olmamalarına sebep olmaktadır. Bu sorunların çoğunun polikristal sinterlenmiş saydam malzemelerde üstesinden gelinmiştir. Fakat bu tip malzemelerde ise dikkate alınması gereken ilave mekanizmalar bulunmaktadır. Saçılma kayıpları doğrusal geçirgenliği mikroyapıya bağlı olarak düşürür:

1. Porlar veya başka bileşikler gibi ikincil fazların farklı refraktif indeks “ n ” değerlerinden dolayı yayınık saçılma (diffuse scattering) göstermesi
2. Kübik olmayan seramiklerde gelen ışığın tane sınırlarında çift kırılarak bölünmesinden kaynaklanan saçılma göstermesi [13,17]

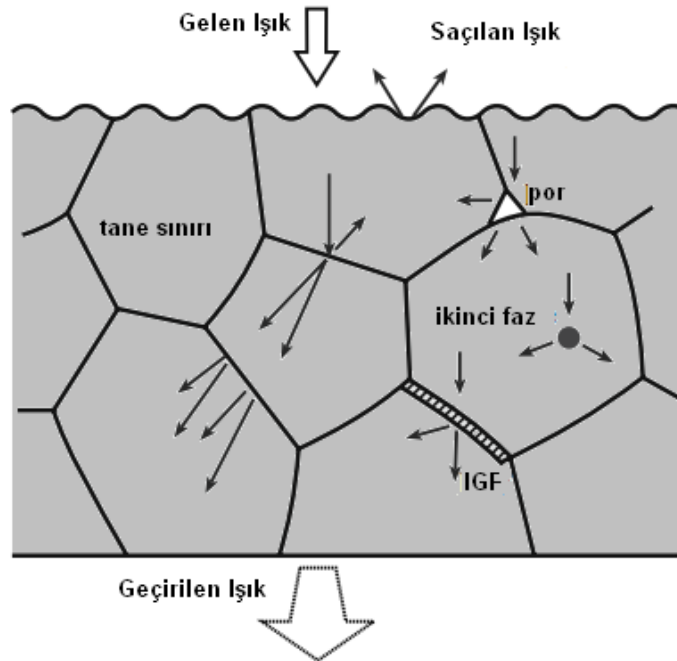
Alümina gibi kübik olmayan yapılarda Şekil 2.4’deki tüm mekanizmalar aktiftir, ve hepsi dikkate alınmalıdır. Sinterlenmiş alümina, diğer kübik olmayan malzemeler gibi kalınlığa bağlı olarak optik geçirgenliği değişen bir malzemedir. Numune ancak 1 mm’den daha ince olduğu takdirde, küçük ışık saçılımları olsa da teorik limitin % 65-70 gibi oranlarında doğrusal geçirgenlik elde edilebilir Bu özelliklere sahip seramikler ancak mikron altında tane boyutuna sahip numunelerde elde

edilebilir [13,18]. Mie ve arkadaşlarının teorisine göre $\Delta n/n$ (refraktif indeks farklılığının, ortalama indekse oranı) değerine bağlı olarak, tamamen yoğun bir mikroyapıda, tane boyutunu ($2r$), dalgaboyu (λ_m) ve kalınlığın (d) etkisi aşağıdaki denklem ile açıklanmıştır:

$$RIT = (1 - R_2) \exp \left[- 3\pi^2 \frac{\Delta n^2 r d}{n^2 \lambda_m^2} \right] \quad (2.4)$$

Bu denklemin dalgaboyu ve tane boyutunun etkisi açıklayan en önemli iki sonucu:

- Çift kırılma ile birlikte saçılma kayıpları yani gerçek doğrusal ışık geçirgenliği, numuneye gelen dalga grubunun tek tek algılaması ile azalır. Tane boyutlarının küçük olması gelen ışığın taneleri tek tek ayırt edip saçılmasını önler, yani taneler $0,5 \mu m$ 'den küçük olmak zorundadır.
- Diğer bir taraftan, artan dalga boyu ile numune geçirgenliği artar. UV'den IR dalga boyuna gidildikçe sinterlenmiş polikristal alüminada ışık geçirgenliği artar. Tek kristalli alüminada örneğin 0001 safirde, düşük dalga boylarında çift kırılmadan kaynaklanan saçılma kayıpları görülmezken her iki malzemede de doğrusal ışık geçirgenliği 230 nm dalga boyundan sonra artış gösterir.



Şekil 2.4 : Saydamlığı etkileyen mikroyapı faktörleri [1].

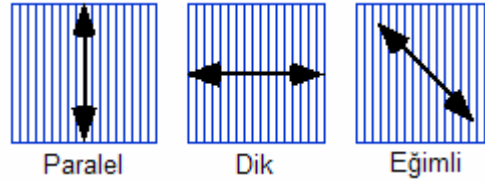
$\Delta n \neq 0$ olduğu durumlarda yani optik olarak izotropik olmayan kristallerde saydamlık eldesinin zorluğu görülünce $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ spinelleri gibi kübik malzemelere ilgi gösterilmeye başlanmıştır. İlk yapılan denemelerde, spinel seramiklerinin yetersiz saydamlık gösterdiği görülünce, kalan porların giderilmesi için daha yüksek sıcaklıklarda çalışılmıştır. Bu durum tanelerin büyümesine yol açmıştır. Tane büyümesi yukarıdaki Denklem 2.4’de $\Delta n = 0$ olduğunda önemini yitirdiğinden kabul edilebilir sayılmaktadır. Fakat kübik olmayan korund seramiklerine kıyasla kübik saydam seramiklerin mekanik özellikleri yetersiz kalmaktadır. Örneğin, yüksek doğrusal geçirgenlik gösteren 50 – 300 μm tanelere sahip spinel seramikleri sadece 12 GPa sertliğe sahiptir [13].

Diğer bir taraftan büyüyen tanelerin içine porların inklüzyonu riski bulunduğundan, kübik transparan polikristaller açısından bile, limitsiz tane büyümesi kolayca kabul edilebilecek, istenilecek bir özellik değildir. Sinterleme prosesi ile, çokça saçılmaya neden olan bu intra-granüler porları gidermek zordur. Bu yüzden, saydam seramik üretiminde genellikle çok yüksek yoğunlukta ve küçük taneli mikroyapılara ulaşmak önemlidir.

5 μm ’den 0,5 μm tane boyutlarına inildiğinde, mikroplastik hareket için (dislokasyonlar, ikizlenmeler) gerekli yer daha kısıtlı olduğundan malzemenin sertliği artar. Fakat mikron altı tanelerde, tane boyutunun etkisi azalmaktadır. Bunun sebebi, tane sınırları ağlarının artan ve önleyici etkisi olarak gösterilebilir (öyle ki, nanomalzemelerde tane boyutu küçüldükçe mikroplastisteyeye azalan direnç gösterirler) [13,17,18]. Tane sınırlarının ince olması saydamlık için gerekli parametrelerden biridir [19].

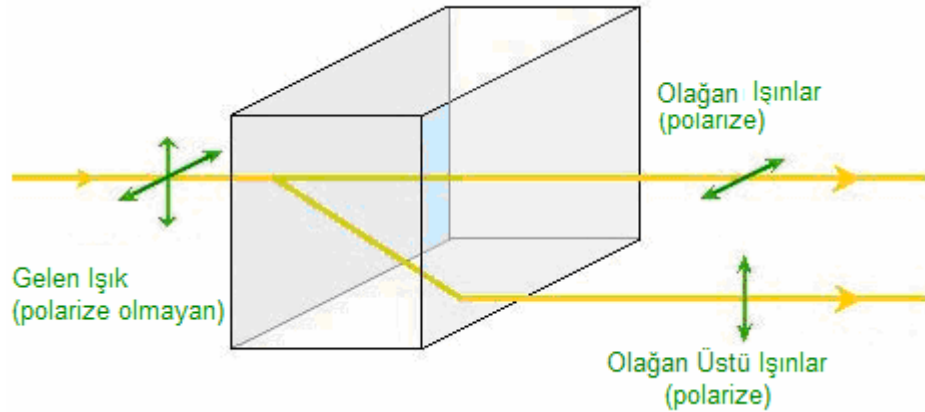
Kübik olmayan malzemelerde, ışık rastgele dizilmiş taneler arasındaki refraktif index süreksizliğinin sonucunda saçılır. Bu da yarı saydamlığa neden olur. Kübik yapılı malzemeler optik olarak izotropikken, kübik olmayan malzemeler optik olarak anizotropiktir ve çift kırılım gösterirler. Çift kırılım, malzemeye gelen ışının iki kutuplaşmamış ışına ayrılmasıdır. Oluşan bu optik anizotropiye dolaylı meydana gelen normal ve anormal ışınların, ortamın ($n_o - n_e$) kırılma indisleri farkı ile karakterize edilmesi kabul edilmiştir [5]. Bu tip kristallerin iki kırılma indisi vardır. Yönlendiriciye paralel bir şekilde polarize olan ışık, yönlendiriciye dik şekilde polarize olan ışıktan daha farklı bir kırılma indisine sahiptir. Yani farklı hızlarla

ilerlemekteler. Aşağıdaki diyagramda mavi çizgiler yönlendiricinin alanını, oklar ise polarizasyon vektörünü göstermektedir [20].



Şekil 2.5 : Nematik yönlendirici (mavi çizgiler) ve ışık demetinin farklı polarizasyonları (oklar) [20].

Böylece, ışık bu tip kristaller gibi çift kırılmalı bir malzemeye girdiğinde, ışık demeti *olağan ışınlar* (ordinary rays) ve *olağan üstü ışınlar* (extraordinary rays) bileşenlerine ayrılmaktadır. Bu bileşenler farklı hızlarla ilerledikleri için, dalgalar arasında faz farkı ortaya çıkmaktadır. Bu ışınlar, çift kırılmalı malzemeyi terk etmek üzere tekrardan birleştiklerinde, bu faz farkından dolayı polarizasyon durumu değişmektedir.



Şekil 2.6 : Çift kırılmalı malzeme boyunca ilerleyen ışık polarizasyonu [20].

Malzemenin çift kırılma özelliği, olağan ve olağan üstü ışınların kırılma indisleri arasındaki farkı gösteren D_n ile karakterize edilir. Malzemenin kırılma indisi ışığın vakumdaki hızının söz konusu malzemedeki hızına oranına eşit olduğu için yönlendiriciye dik şekilde ilerleyen ve yönlendiriciye göre paralel ve dik şekilde polarize olan dalgalar için:

$$n_s = \frac{c}{v_{II}} \quad (2.5)$$

$$n_0 = \frac{c}{v_1} \quad (2.6)$$

Çift kırılmanın alabileceği en yüksek değeri

$$\Delta n = n_e - n_0 \quad (2.7)$$

İlerleme yönüne bağlı olarak Δn sıfır ile en yüksek değeri arasında bir değer almaktadır. $n_e > n_0$ şartı pozitif tek eksenli malzemeyi tarif etmektedir. Malzemenin uzunluğu ise başka bir önemli parametredir, çünkü faz kayması ışığın çift kırılmaya sahip malzeme boyunca ilerlemesi esnasında artmaktadır. Çift kırılma ve uzunluk parametrelerinin doğru birleşimi sonucunda herhangi polarizasyon durumunun elde edilmesi mümkündür. çift kırılmaya sahip malzemede farklı hızlarla ilerleyen iki dalga bileşenleri için optik yollar arasındaki fark dalga ortamda ilerledikçe polarizasyon durumunda değişmeye neden olmaktadır [20].

2.3 Saydam Seramikler

Alüminanın yanında, kübik simetriye sahip AlON ($\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$) seramikleri [21,22], kübik simetri ve izotropik termal genişlemeye sahip ve tane sınırlarında çift kırılma özelliği göstermeyen YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet) [23,24,25,26], yine kübik ve sert özellikler gösteren MgAl_2O_4 spineli [27,28,29], yitrium oksit (Y_2O_3) [12,30], GGG (gadolinium galyum garnet) [31], fazla sert ve mukavim olmayan ve 2,2 gibi yüksek bir refraktif indeks değerine sahip kübik sinterlenmiş zirkonya (ZrO_2) [12,32], ve hatta Si_3N_4 , Lu_2O_3 , AlN, ve Al_2O_3 tozlarından hareketle hazırlanan Lu- α SiAlON [33], müllit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [34] ile hacimce % 1 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ ihtiva eden $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18} - \text{Al}_2\text{O}_3$ kompozitleri [35] transparan seramiklere örnek gösterilebilir.

2.4 Saydam Seramiklerin Üretim Yöntemleri

Polikristalin saydam seramikler, genel olarak nano tozların istenilen şekillerdeki kalıplarda vakum ortamında, atmosfere açık, hidrojen veya argon gazı altında sinterlenmesi sonucu üretilirler [31]. Al_2O_3 seramikler, ön şekillendirilmiş mikron altı boyuta sahip Al_2O_3 tozlarının (kuru preslenmiş+soğuk izostatik preslenmiş, slip döküm ile şekillendirilmiş, gel-casting ile hazırlanmış) basınçsız sinterleme

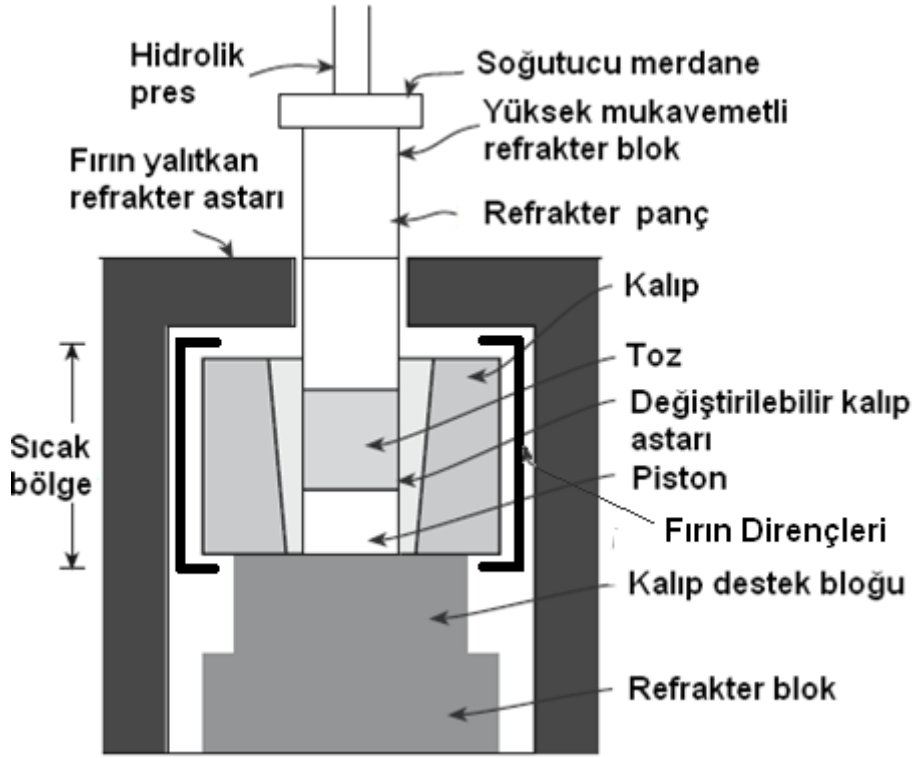
yöntemleriyle, veya sıcak pres (HP) ve Sıcak İzostatik Pres (HIP) ile basınçsız sinterlemeye göre daha düşük sıcaklıkta, basınç yardımıyla üretilebilmektedirler.

2.4.1 Sıcak pres (HP)

Sıcak presleme, rijit bir kalıp içerisinde eksenel basınç ve fırın dirençlerinin yarattığı ısı ile birlikte sinterleme yapılabilen bir prosestir. Kuvvet genellikle üst panç ile hidrolik bir sistem tarafından uygulanır. Eksenel bir kuvvet uygulanmasına rağmen kalıp yüzeylerinde meydana gelen sürtünme nedeniyle merkezden yanlara doğru değişen bir kuvvet dağılımı gözlenir. Sıcak presleme yavaş bir prosestir. Kullanılan kalıp aksamı nedeniyle sıcaklık kontrolü zordur. Sinterleme esnasında vakum altında çalışmanın getirdiği avantajlar ise porozitenin ortadan kalkması, fırın dirençlerinin ve sinterlenen malzemenin korunmasıdır. Sıcak preslemede toplam deformasyon miktarı, kalıp kenarlarının deformasyonu sınırlamaları nedeniyle sıcak ekstrüzyon ve sıcak dövme göre daha az olmasına rağmen genellikle yüksek yoğunluklu parçaların üretimi mümkündür. En önemli problem uygun kalıp malzemesinin seçimidir. Kalıbın, presleme sıcaklığında plastik deformasyon göstermeden uygulanan basınca dayanması, sıcak tozla reaksiyona girmemesi gerekir. En çok kullanılan kalıp malzemesi grafitir. Berilyum, sement karbürler, nikel ve kobalt esaslı süperalaşımlar sıcak preslemenin kullanıldığı malzemelerdendir [36].

Sıcak Preslemenin avantajları aşağıdaki gibidir:

1. Kullanılan toz yüksek kalitede olmak zorunda değildir.
2. Bir örnek olmayan karıştırma sebebiyle oluşan geniş porlar kolaylıkla ortadan kaldırılır.
3. Geleneksel basınçsız sinterleme yöntemi için gerekli yoğunlaştırma sıcaklığından daha düşük sıcaklık gereklidir.
4. Yoğunlaşma sağlanırken sıcaklık düşük tutulduğundan büyük tane büyümesi veya ikincil tekrar kristalleşme gerçekleşmez.
5. B_4C , SiC , Si_3N_4 gibi kovalent bağlı malzemeler katkı maddesi olmadan yoğunlaştırılabilir



Şekil 2.7 : Sıcak Pres Şematik Görünümü [1].

Sıcak preslemenin dezavantajı ise yüksek sıcaklıklarda kullanılan kalıpların pahalı olması ve genellikle uzun ömürlü olmamasıdır. Sıcak preslemede üretilen malzemeler soğuk preslemede olduğu gibi düz tabaka, blok, silindir gibi basit şekillerle sınırlıdır. Birçok karmaşık ve geniş şekilde malzemeyi sıcak presleme ile üretmek zor, bazen imkansızdır.

Optik camlar (MgF_2 , ZnS , $ZnSe$, Y_2O_3 , $MgAl_2O_4$), seramik zırhlar (B_4C , TiB_2 , SiC , Al_2O_3), kesici takımlar (Al_2O_3 , TiC , Si_3N_4 - AlN - Al_2O_3) sıcak presleme ile üretilen bazı ürünlerdir [1].

Örneğin Ma ve arkadaşları, saydam alümina üretiminde sıcak pres yöntemini kullanmışlardır. Alümina tozları enjeksiyon kalıplama ile ön şekillendirdikten sonra 1800, 1850 ve 1900 °C’lerde üç farklı sıcaklıkta sinterlemişlerdir [11]. Mikroyapılarını inceledikleri numunelerde saydamlığın por miktarı, büyüklüğü ve ikincil fazların varlığı ile doğrudan ilişkili olduklarını saptayarak optimum sonuç 1850 °C’de 30 dakika sinterlenen numunede elde edilmiştir [11]. Peelen ise yaptığı

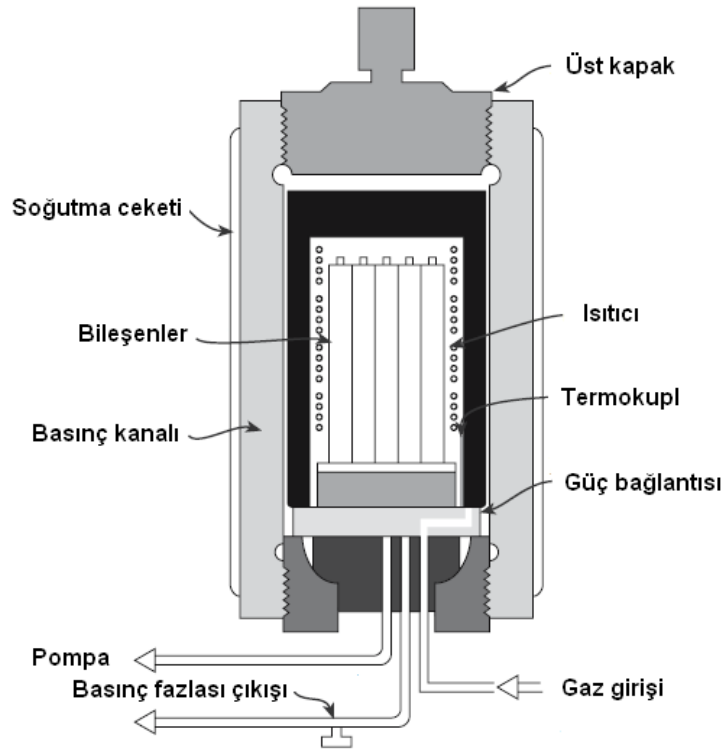
Çalışmalarda [37,38], 1440 °C'lerin altında 1-2 µm boyutlarında taneler oluşturacak şekilde sinterlenmiştir.

Kwon ve arkadaşları çalışmalarını γ-alüminanın dövölerek sinterlenmesi üzerine yoğunlaştırarak, alüminayı grafit kalıplar kullanarak argon gazı altında 10 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtarak 15 dakika boyunca sıcak pres ile sinterlemiş ve 50 dakika dövme işlemi uygulamışlardır. Elde edilen numunelerde 300 nm'nin altındaki dalga boylarında ışık geçirgenliği görölmezken, sarı ışık bölgesi olan 580 nm'de % 38 ışık geçirgenliğine, infrared bölgesinde (800-1000 nm) ise % 50'lere varan değerde ışık geçirgenliğine rastlanmıştır [39].

Bir başka grup ise ticari alümina kullanarak gel-casting ile hazırladıkları tozları, 3 saat boyunca hidrojen atmosferi altında 1850 °C sıcaklıkta basınçsız olarak sinterleyerek 190 – 1100 nm dalgaboyu aralığında %10 geçirgenlik gösteren seramikler elde etmişlerdir [40].

2.4.2 Sıcak izostatik presleme (HIP)

Sıcak izostatik pres, sıcaklık basıncın eşzamanlı uygulanmasıyla kullanılır. Bu proses HIP olarak tanımlanır [36]. Seramik ürünlerdeki yoğunluğu arttırmak için genellikle sıcak preslemeye başvurulur. Bu yöntemde basınç gaz vasıtasıyla üç eksen den eşksenel olarak uygulanarak tozların içersinde bulunduğu kap, iten ısıtmalı bir hazne ile ısıtılarak sinterleme işlemi gerçekleştirilir. Soğuk izostatik preslemeden farkı, basınç kamarasının bir fırın sistemi ile ısıtılmasıdır. Basınç argon veya helyum gazı ile sağlanır. Soğuk izostatik preslemede kullanılan plastik veya torbalar yerine metalik veya cam kalıplar kullanılır. Sıcak izostatik presleme koşulunda cam, viskoz akma göstererek toz ile birlikte homojen olarak deforme olur. Kalıp malzemesi seçiminde en önemli parametre etkin sinterleme sıcaklığında kalıbın basıncı iletilecek deformasyonu gösterebilmesidir. Camlar, elik, paslanmaz elik, titanyum, tantalyum en çok kullanılan kalıp malzemeleridir. Al₂O₃, ZrO₂, Si₃N₄ gibi seramik malzemelerin; WC-Co, TiC-Fe, Al₂O₃-ZrO₂ gibi kesici takım uçlarının; nikel ve titanyum alaşımları gibi havacılık malzemelerinin, alaşım çeliklerinin, kompozitlerin ve elektronik seramiklerin üretiminde kullanılmaktadır [36,41].



Şekil 2.8 : Sıcak İzostatik Pres Şematik Görünümü [1].

Uygulanan sıcaklık 2000 °C' ye çıkabilirken, basınç 30-100 MPa arasında değişir. Sıcak izostatik preslemede yaygın olarak Argon gazı kullanılırken, oksitleyici veya reaktif gazlar da kullanılabilir. Sıcak izostatik presin iki farklı çeşidi vardır. Birincisi etrafı bir hazne ile çevrilmiş model, ikincisi ise hazne ile çevrilmemiş modeldir. İkinci modelde numune önce şekillendirilip sinterlenir, sonra sıcak izostatik preslenir [1].

Sıcak izostatik presin en önemli avantajı tane büyümesi olmadan yoğun malzemeler üretilmesidir. Dezavantajı ise maliyetinin yüksek oluşudur [1].

Krell ve arkadaşlarının, saydam alüminanın sıcak izostatik presleme yöntemi ile üretilerek optik, fiziksel, mekanik ve balistik özelliklerinin incelendiği birçok çalışmaları bulunmaktadır [12,13,42,43]. Çalışmalarının sonucunda mikron altı boyutlarda tanelere sahip alüminanın tüm transparan zırh seramikleri arasından en sert olduğu ve aşırı homojen slip döküm uygulaması ile 1 mm kalınlığa sahip numunede teorik değer %90' ı değerinde doğrusal ışık geçirgenliği sonucuna ulaşmışlardır [13]. Bir diğer çalışmalarında ise sıcak izostatik presleme prosesinde,

100 nm boyutlarında toz kullanılarak üretilmiş alüminaya kıyasla daha büyük taneli, 200 nm boyutlarında başlangıç tozlarından hareketle üretilen seramikte, saydam alümina eldesi için şart olan daha yüksek yoğunluk ve küçük tane boyutunun görüldüğünü saptamışlardır [42].

Ayrıca, aynı çalışma grubu ıslak şekillendirme yöntemi ile ön şekillendirdikleri ticari korundum tozlarını sıcak izostatik presleme yöntemi ile sinterleyerek 0,4 – 0,6 µm tane boyutlarında > % 99,9 rölatif yoğunluklarda 20 – 21 GPa sertliğe sahip 600 – 700 MPa dört nokta eğme mukavemeti değerinde ve 0,8 mm kalınlığa sahipken 650 nm dalgaboylu ışıktaki % 60 doğrusal ışık geçirgenliğine sahip numuneler elde etmişlerdir [43].

Mizuta ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, açık atmosferde 1240 °C’de 2 saat sinterlenen numuneleri argon gazı altında 1200-1400 °C’lerde 150 MPa basınçta 1 saat süre ile kapsülsüz sıcak izostatik preslemeye tabi tutarak tam yoğun alümina üretmişler, % 30 ila % 46 arasında değişen optik geçirgenlik elde etmişlerdir [44].

2.4.3 Spark plazma sinterleme

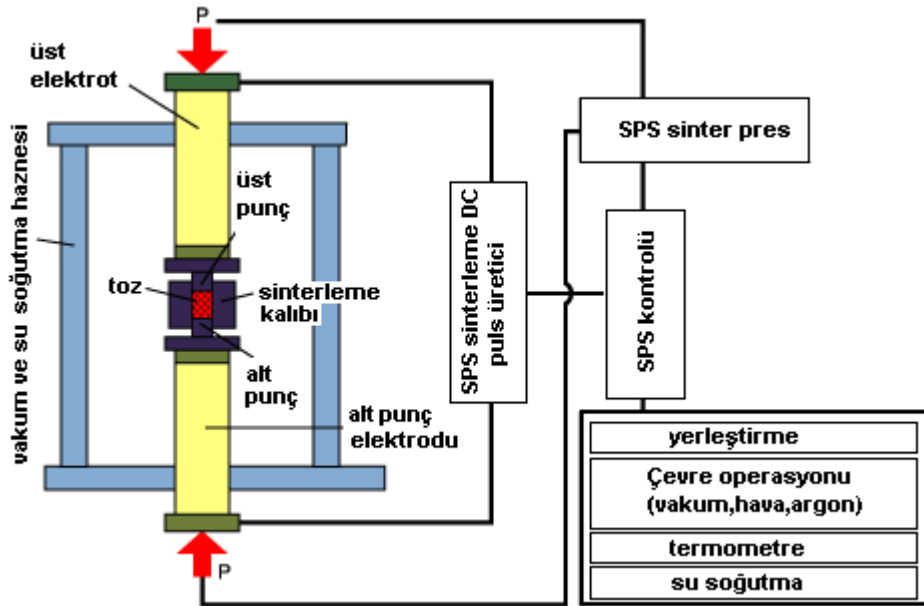
SPS yöntemi, 90’lı yıllarda diğer basınçlı sinterleme yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Spark plazma sinterleme (SPS) tekniği enerji tasarrufuna ve yüksek sinterleme hızlarına olanak tanıyan yeni bir sinterleme teknolojisi olup, bu yöntemde basınçlı sinterleme, sıcak presleme, sıcak izostatik presleme gibi geleneksel sinterleme metotlarına kıyasla % 20 ila % 30 daha az enerji kullanarak bulk malzeme elde etmek mümkündür. Japonya başta olmak üzere birçok ülkede SPS hakkındaki araştırmalar artan hızla devam etmektedir [45].

SPS tekniğinin temel çalışma prensibi yüksek akım yoğunluğundaki doğru elektrik akımının grafit kalıp sistemi ve kompakt hale gelmesi istenen tozun içinden geçirilmesidir. Bu sayede diğer bilinen sinterleme yöntemlerinin tersine SPS tekniğinde numune içeriden ısınır. SPS sisteminde sisteme bağlı harici bir ısıtıcı yoktur, bunun yerine elektrik akımını oluşturan ve kalıp sistemine gönderen bir elektrik akım jeneratörü vardır. Bu sayede 600 °C/dakika gibi yüksek ısıtma ve soğutma hızlarına çıkılabilir ve dolayısıyla sinterleme süresi dakikalar içerisinde tamamlanabilir [46].

SPS prosesi önemli olarak dört alanda getirdiği yeniliklerle öne çıkmıştır.

- Hızlı sıcaklık artışı, tane boyutu kontrolü, kontrollü sıcaklık gradyenti.
- Katı-katı, birbirine benzeyen ve benzemeyen malzemelerin sinterlenebilmesi.
- Yüzey işlem tekniklerinde ve yüzey sertleştirme işlemlerinde, intermetalik malzemeler ve birbirine benzer olmayan metal ve cam gibi malzemelerin sinterlenmesi.
- Polimerlerin katılaşmasından tek kristallerin geliştirilmesi, ötektik katıların sentezi ve diğer prosesler.

Spark plazma sinterleme yönteminin 5 önemli etkisi, spark plazma oluşumu, elektrik alanının etkisi, iletkendeki elektrik akımının veya yarı iletken ve yalıkan üzerindeki akımın etkisi, spark plazma etkisi, hızlı ısıtma ve soğutma olarak sayılabilir [47,48]. Elektrik alanının ve elektrik akımının etkisi sinterleme ve reaksiyonlar açısından önemli değildir. Yalıtımın olmaması, ısıtma elemanlarının yüksek ısıtma kapasitesine sahip olması ve grafit kalıbın elektrik akımı sayesinde ısıtılması hızlı ısıtma ve soğutma ile sonuçlanır [48].



Şekil 2.9 : Spark Plazma Sinterleme Sisteminin Şematik Görüntüsü [49].

SPS sisteminde, dik ve tek eksenli basınçlama makinası, su soğutma sistemi vakum bölgesi, atmosfer kontrolü, doğru akım jeneratörü, SPS kontrol kısmı bulunmaktadır. Tozlar kalıp ile üst ve alt punchlar arasında tutulur. Basınç ve spark oluşumu sonucu

sıcaklık çok kısa sürede 1000 - 2500 °C lere ulaşır ve yüksek kalitede sinterlenmiş numune oluşur.

SPS' te DC akımın kullanılmasıyla sinterleme esnasında partiküller üzerinde yüzey aktifliği ve temiz bir yüzey elde etme etkisi bulunmaktadır. Yüksek yoğunluklar, düzgün mikroyapı, düzgün tane sınırları ve düşük yüzey empürileri elde edilebilmektedir. Kullanım kolaylığı, sinterleme hızı ve enerjisinin tam olarak kontrolü sağlayan güvenilir bir yöntem olması geleneksel yöntemlerle üretilmesi zor olan tozların üretilmesinde endüstriyel anlamda çekici bir yöntemdir. Karbür ve nitrürler gibi kovalent bağlanma karakteristiklerine sahip malzemelerde yüksek yoğunluk eldesi zor olduğundan SPS tekniği, bu malzemelerin sinterleme sıcaklığını düşürmekte, yoğunluk artışı ve mikroyapı kontrolü ile mekanik özelliklerini geliştirmektedir [50].

SPS prosesinin temeli elektriksel kıvılcım (spark) boşaltılması olgusuna dayanır. Yüksek enerji sonucunda kıvılcım darbesi belirli sıcaklıkta kıvılcım plazması yaratır. Sıcak pres ve sıcak izostatik prese göre, SPS yüksek enerji darbelerini bir yerde toplayarak tanelerarası bağlanmada önemli gelişmeler göstermiştir. Geleneksel sinterleme yöntemlerine göre 200 °C ile 500 °C arasında daha düşük sıcaklıklarda sinterlemeye olanak sağlar. Buharlaşıma, ergime ve sinterleme sıcaklık artış süresi de dahil 5 ile 20 dakika arasında tamamlanır [50].

SPS yöntemiyle geliştirilen ilk saydam seramik 2004 yılında Chaim ve arkadaşları [51] tarafından çalışılan MgO'tir. Bu çalışmada 100 ve 150 MPa gibi yüksek basınçlarda 5 dakika süre ile 700 – 825 °C'lerde sinterlenen numuneler incelenmiştir. Mikroyapıda 775°C üzerinde porların hızla azalması ve artan saydamlık gözlenmiştir. Tamamen yoğunlaştırılmış, ortalama 52 nm tane boyutuna sahip numunede, MgO tek kristaline kıyasla % 40 (sarı renk dalgaboyu) ve % 60 (kırmızı renk dalga boyu) geçirgenlik elde edilmiştir [51]. 2005 yılında aynı çalışma grubu transparan MgO elde edilmesinin hedeflendiği çalışmalarında, MgO'nun yoğunluk artışı haritaları oluşturmuş ve teorik hesaplamalarla, SPS'den elde edilen parametreler arasındaki paralellik araştırılmıştır [52].

Aynı grup tarafından 2006 yılında yayınlanan iki çalışmadan ilkinde MgO ve itriyum alüminyum garnet (YAG) 'in SPS parameterleri incelenmiş, diğer çalışmada ise

saydam YAG seramiklerinin SPS ile eldesi üzerine, SPS sıcaklığı değiştirilerek tane büyüme kinetiği incelenmiştir [53,54]. 2007 yılında ise Chaim ve arkadaşları saydam YAG seramiklerinin SPS ile eldesinde sıcaklık, yoğunluk, tane büyüme kinetiği ve ışık geçirgenlik verilerini incelemişlerdir [55]. Çalışmanın sonucunda 500 nm dalgaboylu ışığı % 6 – 14 oranında geçirme özelliğine sahip oldukları görülmüş, yazarlar numunede ışık geçirgenliğini artırmak için porların ortadan kaldırılmasına sebep olabilecek vakum altında uzun süreli tavlamaı önermişlerdir [55]. Söz konusu araştırmacılar aynı yıl MgO ve YAG seramiklerin sinterlenme davranışları üzerine SPS sisteminde elde ettikleri tecrübeleri iki ayrı makalede sunmuşlardır [56,57]. MgO, YAG ve Spinel ($MgAl_2O_4$) seramiklerinin SPS sistemi ile elde edilmesi ve optik özelliklerin geliştirilmesi için gerekli mekanizmalar üzerine çalışmalarını halen sürdürmektedirler [58,59,60,61,62,63].

Spark plazma sinterleme sistemi kullanılarak alüminanın sinterleme davranışının incelenmesi ise 2000 yılından sonra ivme kazanmıştır [64,65]. Wang ve grubu dört farklı toz boyutuna sahip alüminanın farklı ısıtma hızları, basınç ve sürede sinterlenmesi üzerine çalışmışlar, hızlı ısıtılan numunede daha yüksek yoğunluk ve daha küçük taneli mikroyapıya ulaşırken, yavaş ısıtma uygulanan numunelerde anormal tane büyümesi ve daha düşük yoğunluk gözlemlemişlerdir [65]. Ayrıca sinterleme süresinin kısa olması numunenin kenar kısımlarının orta kısımlarına kıyasla daha yoğun olmasına neden olmuş, sinterleme süresinin artması ise yapının homojenliğini artırmıştır [65].

Shen ve çalışma grubu ise 2002 yılında yaptıkları alüminanın SPS sistemi ile üretilmesi konusundaki detaylı bir yayın ile sinterleme parametrelerinin (sıcaklık, süre, ısıtma hızı, basınç, puls sıklığı) seramiğin yoğunluğu, tane büyümesi kinetiği, sertlik, kırılma tokluğu üzerine etkisini incelemişlerdir [66]. 1175 - 1600 °C arasında gerçekleştirdikleri çalışmada tamamen yoğun numunelere 1250 °C ve üstündeki sıcaklıklarda sinterleme ile ulaşılmış, ve 1250 °C'den itibaren sıcaklığın artışı ile bir anda tane büyümesinde eksponansiyel artış görülmüştür. 1200 ve 1300 °C'de sinterledikleri numuneleri 0, 10, 20 ve 40 dakika süre ile sinterlediklerinde, artan sürenin yoğunluğa pozitif etkisi olduğu, sertliği azaltırken, kırılma tokluğunun yükselmesine neden olduğu gözlenlenmiştir. 50 MPa'dan 200 MPa artırılan basınç, densifikasyonu artırırken, basıncın yoğunluğa olan etkisi ise 1150 ve 1200 °C gibi düşük sıcaklıklarda daha belirgin, 1300 °C ve üstünde etkisi pek görülmemiştir.

50 ila 600 °C/dk arasında değişen ısıtma hızlarının etkisi incelediğinde ise yavaş ısıtmanın (≤ 350 °C/dk) tam yoğunluğa olanak verdiği, hızlı ısıtmanın ise daha küçük tanelerin oluşumu ile sonuçlandığı sonucuna ulaşılmıştır. Puls on/off oranının ise tane büyümesi ve densifikasyona çok belirgin bir etkisi görülmemiştir [66].

Zhou ve arkadaşları ise alüminanın yoğunlaşma ve tane boyutu davranışlarını inceleyerek, farklı sıcaklıklarda, üç farklı sıcaklık bölgesinde ısıtma hızının farklı etkilerini incelemiştir. Düşük sıcaklıklarda (1000 ve 1050 °C) hızlı ısıtma, partiküller arası boyun formasyon oluşumunu artırmış ve numunenin daha yüksek yoğunluklara ulaşmasını sağlamıştır. Orta dereceli (1100 ve 1150 °C) sıcaklıklarda sinterleme uygulandığında hızlı ısıtmanın tane büyümesi ve densifikasyonu artırdığı ve yüksek sıcaklıkta sinterlemede (1200, 1300 ve 1400 °C) hızlı ısıtmanın etkisinin daha küçük taneli mikroyapı sağlamak olduğunu belirtmişlerdir [67].

2007 yılı ve sonrasında ise literatürde spark plazma sinterleme yöntemi ile üretilmiş saydam alümina seramiklerine ilgi artmıştır. Kim ve grubu herhangi bir özel işlem uygulamadan ve herhangi bir katkı maddesi ilave etmeksizin 0,15 µm ortalama tane boyutuna sahip alümina tozlarını, yavaş sinterleyerek 640 nm dalgaboyunda % 47 ışık geçirgenliği elde etmişlerdir. Çalışmada, oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar ısıtma hızlarını, sıcaklık ölçümünü pirometre ile yaptıklarından dolayı belirtmemiş, 600 – 1000 °C arasını 25 °C/dk, 1000 – 1150 °C arasını ise 8 °C/dk gibi çok düşük hızda ısıtarak, 20 dakika sinterledikleri tozları daha sonra 1000 °C'de 10 dakika tavlama işlemine tabi tutmuşlar, elde ettikleri sonuçları 600 °C'den 1150 °C'ye 100 °C/dk ile ısıttıkları numune ile kıyaslamışlardır. Hızlı ısıtılan numunede porozite % 0,59 iken, yavaş ısıtılan numunede % 0,03 gibi çok düşük porozite elde edilmiştir. Hızlı ısıtılmış opak alüminada 0,55 µm ortalama tane boyutuna ulaşılmışken, taneler yavaş ısıtma prosesi uygulandığı takdirde 0,27 µm değerinde kalmıştır [68].

Daha sonrasında, Kim ve grubu, ilgilerini alüminanın mikroyapısı ve optik özelliklerine çevirmişlerdir [69,70]. Daha önceki yukarıda bahsedilen çalışmalarında, saydam alüminayı 150 nm partikül boyutuna sahip tozları, 1150 °C'de 20 dakika sinterleyerek elde eden bu grup [68], bu çalışmalarında 1150 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenen seramikleri incelemiştir [69]. Sinterleme sıcaklığının artması, sonuç ürün tane boyutunu 0,29 µm'den (1150 °C), 9,8 µm'ye (1550 °C) artmasına sebep olmuştur. 1300 °C'den itibaren, bir anda tane büyümesi ve por

büyümesi gözlemlenmiştir. Densifikasyonun artması ışık geçirgenliğini artırırken tane ve por büyümesi, ışık saçılma miktarını artırarak geçirgenliği negatif etkilemiştir. Tane ve por büyümesine bağlı olarak 1300 °C üzerinde sinterlenen alüminalar ışık geçirme özelliklerini kaybetmişlerdir [69]. Konu 2.2’de açıklanan Apetz ve Brugen’in [17] tane-por büyüklüğü ile ışık saçılımı arasındaki bağlantısı ile ilgili modellemeyi inceleyen yazarlar, bu modelin sadece küçük boyutlu numunelerde çalıştığını belirtmişlerdir [69]. Daha sonraki çalışmalarında spark plazma sinterleme sırasında kullanılan ısıtma hızının mikroyapı ve ışık geçirgenliğine etkisini incelemişlerdir. Daha yavaş ısıtmalarda daha küçük tane boyutlu mikroyapı elde eden grup, bunu Murayama ve Shin’in [71] de yapmış oldukları açıklamaya bağlayarak hızlı ısıtma ile yüksek hata konsantrasyonu oluştuğu ve bununla ilişkili olarak densifikasyon sırasında hızlı deformasyon oluştuğunu söylemişlerdir. Hızlı ısıtma için gerekli yüksek DC akımının, partikül yüzeyleri arasında oluşan yüksek sıcaklık plazmasından dolayı hata oluşumunu artırdığını ve deformasyon tetikli hataların dinamik tane büyümesini artırdığını belirtmişlerdir. Tane büyümesini artıran nedenin hızlı ısıtma ve buna bağlı olarak deformasyon olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Ayrıca, çalışma grubu düşük ısıtma hızının tozu homojenize ettiğini, ön kabalaştırma (pre-coarsening) ile benzer etkileri gösterdiğini, daha homojen ve daha küçük boyutlu tanelerin oluşmasına sebep olduğunu ileri sürmüşlerdir. Çalışmada azalan ısıtma hızı ile, porların büyüklüğü ve miktarı azalmıştır. Mikroyapılarda, düşük ısıtma hızlarında az miktarda ve 100 nm’den küçük porlar görülürken, hızlı ısıtma 100 nm’den daha büyük ve daha sık porların varlığına sebebiyet vermiştir [70].

Jiang ve arkadaşları [72,73] ise misillere IR sensörü geliştirmek amacıyla 2008 yılında yaptıkları çalışmada, 90 MPa basınçta yüksek ısıtma hızlarında (170°C/dk ve 340 °C/dk) Spark Plazma Sinterleme yöntemiyle, yüksek IR (infrared) geçirgenliğine (% 85) sahip, MgO katkılı saydam Al₂O₃ eldesini gerçekleştirmiştir. Tane büyümesini durdurucu etkisi olan MgO, % 99,995 saflıktaki alüminaya ağırlıkça % 0,2 oranına denk gelecek şekilde nitrat formunda karıştırılmıştır. Çok yüksek ısıtma hızları kullanılan çalışmada, 170 °C/dk ile ısıtılan ve 5 dakika süre ile sinterlenen numunede tam yoğunluk elde edilmiştir. Numunelere tavlamanın ışık geçirgenliğine olan etkisi de bu çalışmada incelenmiştir. SPS 1000 °C/dk ısıtma hızı ile atmosfere açık ortamda 1680 °C’ye ısıtılmış ve sistem kapatılmıştır, bu şekilde yapılan

tavlamanın çok büyük bir etkisi görülmezken 1250 °C’de 24 saat boyunca yapılan tavlama sonucunda geçirgenlik %23’den % 85’lere çıkmıştır. Bu ısıtma işlemi sonucunda tane büyüklükleri aynı kalırken, ışık geçirgenliği artmıştır. Geçirgenliğin artış sebebinin, tavlama ile yapıda bulunan kalıntı porların giderilmesi olduğu öne sürülmüştür. 1100 °C’de aynı şartlarda yapılan tavlamanın ise aynı sonucu vermemesi düşük sıcaklıklarda katı difüzyonunun aktive olmamasına bağlanmıştır [73].

Literatürde, spark plazma sinterleme sistemi ile üretilen alüminaya basıncın etkisi ile ilgili her hangi bir veriye ulaşılmazken, çalışmalarda 80, 90 MPa gibi yüksek basınçlar kullanılmıştır [68,69,70,72,73]. Literatürde Salamon ve Shen’in yaptığı çalışmada alüminanın basınçsız olarak SPS’te üretimi araştırılmıştır. İki prosedür kullandıkları çalışmada, ilk deneyleri 250 MPa altında silindirik olarak kompaktları tozu basınçsız olarak 1600 °C’de 2 dakika süre ile SPS sisteminde sinterleyerek, ikinci grup deneyleri ise çift aşamalı sinterleme tekniği ile elde etmişlerdir. İkinci aşama deneylerde, 75 MPa basınç altında 1100 °C’de 3 dakika sinterledikleri numuneyi, daha sonra basınçsız olarak 1600 °C’de 5 dakika sinterlemişlerdir. Tek aşamada sinterlenen Al₂O₃ seramikleri % 95 rölatif yoğunluğa sahipken, kademeli sinterlemeye tabi tutulan numunede % 97 yoğunluk görülmüştür [74].

Alüminanın kademeli sinterlenmesi ile ışık geçirgenliğinin artırılması konusunda SPS ile yapılan çalışmalar henüz literatürde bulunmasa da, geleneksel sinterleme yöntemi ile elde edilmiş alümina çalışmaları, ön sinterlemenin geçirgenliği artırdığını göstermiştir [75]. Herhangi bir dopant içermeyen alüminada, kademeli sinterlemenin etkisi görülmemiştir, fakat 140, 500 ve 2500 ppm MgO doplanmış alüminada ön sinterlemenin belirgin bir şekilde geçirgenliği artırdığı saptanmıştır. Artan geçirgenliğin öne çıkan sebepleri, ön sinterleme ile lokal densifikasyonun durdurulması ve ön sinterleme ve MgO ilavesi ile kalıntı porların sinterlemenin ileriki aşamalarında giderilmesini sağlaması olarak sıralanabilir [75].

Ayrıca, Chen ve çalışma grubu, vakum fırını kullanarak çift kademeli sinterleme tekniği ile YAG yapıları üretmişlerdir. Çalışma sonucunda homojen mikroyapılar gözlemleyen grup, sinterlemenin birinci aşamasında artan sinterleme sıcaklığının ve ikinci aşamada artan sinterleme süresinin son üründe ışık geçirgenliğini artırdığını belirtmişlerdir. Çalışmada ön sinterleme final sinterleme sıcaklığına oranla daha

yüksek sıcaklıkta yapılmış, en iyi geçirgenlik değeri % 43 oran ile, 1800 °C'de ön sinterlenmiş, 1550 °C'de 10 saat boyunca ikinci kez sinterlenen numunede görülmüştür [76].

N.H.Yoshimura ve arkadaşları [77], Al_2O_3 tozlarına, MgO, MgO+CaO ve MgO+CaO+ Y_2O_3 ilave ederek 200MPa basınçla kuru presledikten sonra vakum altında basınçsız sinterleme işlemi gerçekleştirmiş ve 0,5 mm kalınlıkta numunede % 40 ile en yüksek doğrusal ışık geçirgenliğini MgO+CaO+ Y_2O_3 dopantlı numunelerde elde etmiştir. Numuneler, molibden kalıplarda 15 °C/dk'lık ısıtma hızında 1850 °C'de 1, 3, 5 ve 8 saat boyunca sinterlenerek hazırlanmıştır. Yazarlar, üçlü dopant ilavesinin çalışmalarda oluşturulan tek yönlü büyük tanelerin (bi- dimensionally large grains) içlerinde sıkışan porları azalttığını, tane sınırlarının saçılma katsayısını etkileyerek ışık geçirgenliğini artırdığını düşünmektedir.

Stuer ve grubunun 2009 yılında yaptığı çalışmada ise, α - Al_2O_3 tozuna $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ formunda katılan 225 ve 450 ppm Mg, Y ve La'nın sonuç ürünün mikroyapı ve optik özelliklerine olan etkisi incelenmiştir [78]. Çalışmada bu dopantların kullanılma sebebi, MgO'nun Al_2O_3 'ün tane sınırı hareketi ve tane büyümesini engellemesi, La_2O_3 'in alüminanın iç gerilmelerini artırarak sinterleme sıcaklığını düşürmesi, tane sınırı hareketini bloke etmesi ve Y_2O_3 'in ise alüminanın sürünme direncini artırması, sinterleme sırasında tane büyümesini engellemesi, tane sınırında birikerek difüzyonu engellemesi ve sinterleme sıcaklığını düşürmesi olarak belirtilmiştir [78,79,80,81,82]. Ayrıca, aynı valansa sahip fakat Y'den daha büyük katyon çaplı olan lantanyumun alümina üzerine daha olumlu etkisi olduğu düşünülmektedir. Her iki atom da densifikasyonu ve tane büyümesini engeller fakat itriyum daha iyi bir yoğunlaşma inhibitörü iken, lantanyumun tane büyümesini durdurmada daha etkili olduğu bilinmektedir [83]. Stuer ve arkadaşlarının çalışmasında, yaklaşık 100 °C/dk'lık ısıtma hızı ile ısıtılan numuneler 1350 veya 1400 °C'de 50 veya 100 MPa basınçta 5 dakika spark plazma sinterleme yöntemi ile sinterlenmiştir [78]. En iyi sonuç 450 ppm oranında Mg, Y ve La dopantları eklenen, 1350 °C'de 100 MPa basınçta üretilen numunede % 57 ışık geçirgenliği görülmüştür [78]. Bu değer, literatürde belirtilen SPS ile üretilmiş alümina seramiklerinin ulaştığı en yüksek doğrusal ışık geçirgenlik değeridir.

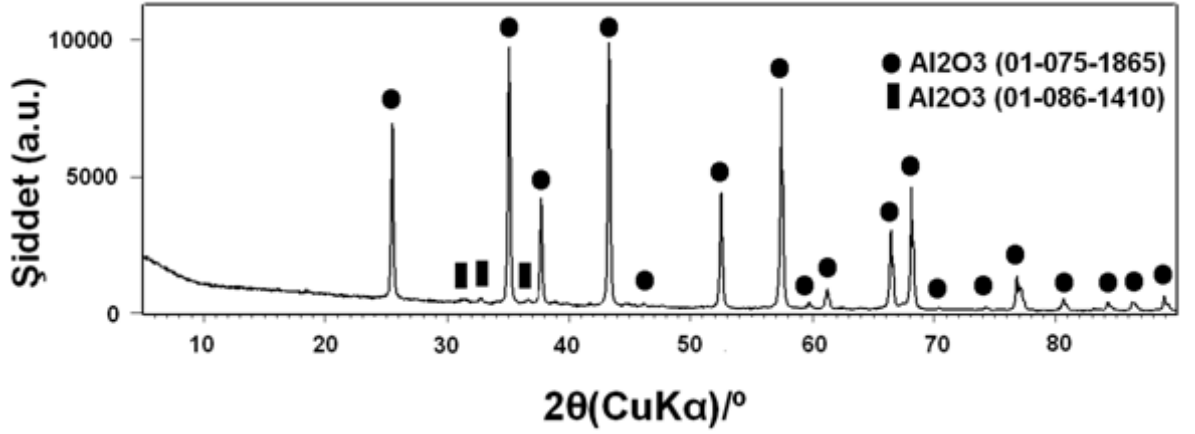
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Hammaddeler

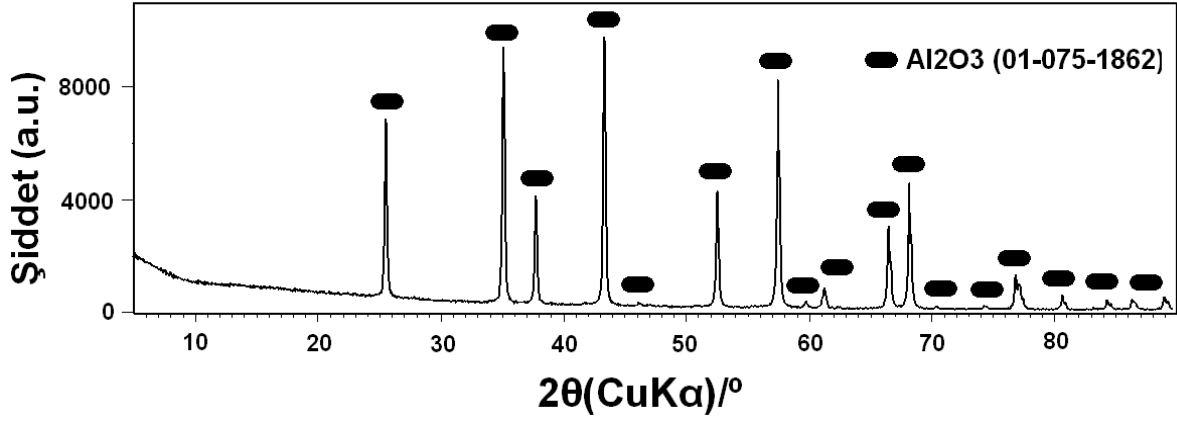
Bu çalışmada % 99,99 saflıkta iki farklı α -alümina tozu kullanılmıştır. Toz özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Şekil 3.1 ve Şekil 3.2 ise kullanılan tozların XRD analizini göstermektedir.

Çizelge 3.1 : Inframmat Advanced Materials ve Taimei Chemicals şirketlerinden temin edilen iki farklı toz özellikleri.

	Inframmat Advanced Materials	Taimei Chemicals (TM-DAR)
Saflık (%)	>99.99%	>99.99%
Partikül boyutu (nm)	~100 nm	100
Yüzey Alanı (m ² /g)	13-15	14.5
Yoğunluk (sinterlenmiş) (g/cm ³)	3,97	3,96



Şekil 3.1 : Inframmat Advanced Materials tozunun XRD analizi.



Şekil 3.2 : TM-DAR marka tozun XRD analizi.

Inframat Advanced Materials firmasından temin edilen tozun Şekil 3.1'deki XRD analizi incelendiğinde, yapıda iki farklı kristal yapısında (rombohedral ve monoklinik) alüminaya rastlanmıştır. Diğer toz ise Şekil 3.2'de görüldüğü gibi sadece rombohedral alümina fazı içermektedir. Monoklinik kristallerde latis parametrelerinin değerleri birbirinden farklı iken, rombohedral kristallerde eşit latis parametreleri söz konusudur.

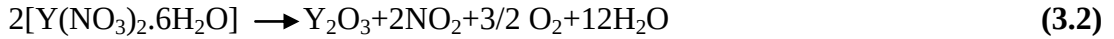
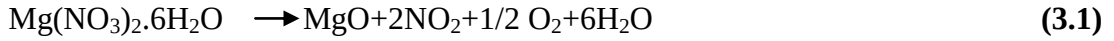
3.2 Deneylerin Yapılışı

Deneylerin bir kısmı, belirtilen alümina tozlarına hiç bir katkı ilave edilmeden ve hiç bir ön şekillendirme işlemine tabi tutulmadan direkt olarak 50 mm çapında ve kalınlığı 1,5 mm olacak son ürünler oluşturacak şekilde tartılmış ve grafit kalıplar içerisine dökülerek spark plazma sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Katkısız alümina tozları ile gerçekleştirilen deneylere ait spark plazma sinterleme parametreleri Çizelge 3.2'de belirtilmiştir.

Çizelge 3.2 : Katkısız alümina tozu ile gerçekleştirilen deneylerin parametreleri.

Numune Kodu	Numune İçeriği	SPS Parametreleri
1.1	Katkısız Al ₂ O ₃	1300 °C + 5dk + 80MPa + 120 °C/dk
1.2	Katkısız Al ₂ O ₃	1200 °C + 5dk + 90MPa + 120 °C/dk
2.1	Katkısız Al ₂ O ₃	1300 °C + 5dk + 80MPa + 100 °C/dk
2.2	Katkısız Al ₂ O ₃	1300 °C + 5dk + 50MPa + 100 °C/dk
2.3	Katkısız Al ₂ O ₃	1150 °C + 20dk + 80MPa (oda sıc-600°C: 100 °C/dk 600- 1000 °C: 25 °C/dk 1000-1150 °C: 8 °C/dk 1000 °C: 10 dk tavlama)

Daha sonraki deneylerde belirlenen miktardaki katkıları (MgO ve Y₂O₃) her iki marka alümina tozuna nitrat formunda katılmıştır. Katkıların alümina ile homojen ve efektif bir şekilde karıştırılması için % 99 saflıkta 10 mm çapında bilyeler kullanılmıştır. Karıştırma işlemi etanol yardımı ile 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Kurutulan tozlar 150 µm’lik elek kullanılarak elenmiştir. MgO, Y₂O₃ dopantları, 750 °C’de 1 saat tutularak nitrat formlarının dekompozisasyonu sonucunda elde edilmiştir. Nitrat formundaki katkıların ayrışma denklemleri Eşitlik 3.1 ve 3.2’de verilmiştir.



Dekompozisasyon sonrasında yine bilyeler yardımı ile kuru karıştırılan toz, tekrar 150 µm’lik elekten geçirilmiştir. Doplanmış alümina tozları herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan, kalınlığı 1,5 mm olacak seramikler oluşturacak şekilde tartılmış 50 mm çapındaki grafit kalıplara dökülmüş ve sinterleme işlemi SPS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (SPS-7.40MK-VII, SPS Syntex Inc.).

Çizelge 3.3 : Inframat Advanced Materials tozlarından hareketle farklı miktar ve dopantlar kullanılarak doplanmış alümina tozu ile gerçekleştirilen deneylerin SPS parametreleri.

Kod	Numune İçeriği	SPS Parametreleri
1.3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \% 0,1\text{MgO}$	1200 °C + 5dk + 80MPa + 120 °C/dk
1.4	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \% 0,1\text{MgO}$	1250 °C + 3dk + 80MPa + 120 °C/dk
1.5	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \% 0,1\text{MgO}$	1300 °C + 3dk + 80MPa + 120 °C/dk
1.6	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \% 0,1\text{MgO}$	Oda sıc.-600 °C (120 °C/dk) 1250 °C + 5dk + 80MPa + 120 °C/dk
1.7	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \% 0,1\text{MgO}$	1200 °C + 7dk + 80MPa + 120 °C/dk
1.8	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \% 0,1\text{MgO}$	1300 °C + 5dk + 80MPa + 120 °C/dk
1.9	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \% 0,1\text{MgO}$	1300 °C + 5dk + 50 MPa (oda sıc-600 °C)- 80MPa (600-1300 °C) + 200°C/dk
1.10	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \% 0,1\text{MgO}$	1300 °C + 5dk + 80MPa + 200 °C/dk
1.11	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \% 0,1\text{MgO}$	1200 °C + 5dk + 50 MPa (oda sıc-600 °C)- 80MPa (600-1300 °C) + 200°C/dk
1.12	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \% 0,1\text{MgO}$	1200 °C + 10dk + 40 MPa (oda sıc-600 °C)- 80MPa (600-1200 °C) + 35°C/dk
1.13	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \% 0,1\text{MgO}$	1150°C + 20dk + 40 MPa (oda sıc-600 °C)- 80MPa (600-1150 °C)+ 10°C/dk
1.14	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \% 0,1\text{MgO}$	1250 °C + 5dk + 80MPa + 200 °C/dk
1.15	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \% 0,1\text{MgO}$	1250 °C + 5dk + 80MPa + 120 °C/dk
1.16	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \% 0,4 \text{Y}_2\text{O}_3$	1300 °C + 5dk + 80MPa + 100 °C/dk
1.17	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \% 0,4 \text{Y}_2\text{O}_3$	1340 °C + 5dk + 80MPa + 100 °C/dk
1.18	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \% 0,1 \text{MgO} +$ $\% 0,3 \text{Y}_2\text{O}_3$	1300 °C + 5dk + 80MPa + 100 °C/dk
1.19	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \% 0,1 \text{MgO} +$ $\% 0,3 \text{Y}_2\text{O}_3$	1340 °C + 5dk + 80MPa + 100 °C/dk
1.20	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,2 \text{MgO} + 0,2$ Y_2O_3	1300 °C + 5dk + 80MPa + 100 °C/dk
1.21	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,2 \text{MgO} + 0,2$ Y_2O_3	1340 °C + 5dk + 80MPa + 100 °C/dk
1.22	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \% 0,4 \text{MgO}$	1300 °C + 5dk + 80MPa + 100 °C/dk
1.23	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \% 0,4 \text{MgO}$	1340 °C + 5dk + 80MPa + 100 °C/dk
1.24	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \% 0,5 \text{MgO}$	1300 °C + 5dk + 80MPa + 100 °C/dk
1.25	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \% 0,5 \text{MgO}$	1300 °C + 5dk + 80MPa + 50 °C/dk
1.26	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \% 0,2 \text{MgO} +$ $\% 0,2 \text{Y}_2\text{O}_3$	1300 °C + 5dk + 80MPa + 50 °C/dk

Çizelge 3.4 : TM-DAR tozlarından hareketle MgO dopantı kullanılarak doplanmış alümina tozu ile gerçekleştirilen deneylerin SPS parametreleri.

Kod	Numune İçeriği	SPS Parametreleri
2.4	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO	1150 °C + 20dk + 80MPa (oda sıc-600°C: 100 °C/dk 600- 1000 °C: 25 °C/dk 1000-1150 °C: 8 °C/dk 1000 °C: 10 dk tavlama)
2.5	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO	1300 °C + 5dk + 80MPa + 100 °C/dk
2.6	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO [deney alümina kağıt kullanılarak yapılmıştır]	1170 °C + 20dk + 80MPa (oda sıc-600°C: 25 °C/dk 600- 1000 °C: 8 °C/dk 1000-1170 °C: 5 °C/dk 1000 °C: 10 dk tavlama)
2.7	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO	1175 °C + 20dk + 80MPa (oda sıc-600°C: 25 °C/dk 600- 1000 °C: 8 °C/dk 1000-1175 °C: 5 °C/dk 1000 °C: 10 dk tavlama)
2.8	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO	1175 °C + 20dk + 80MPa (oda sıc-600°C: 30 °C/dk 600- 1000 °C: 10 °C/dk 1000-1175 °C: 5 °C/dk 1000 °C: 10 dk tavlama)

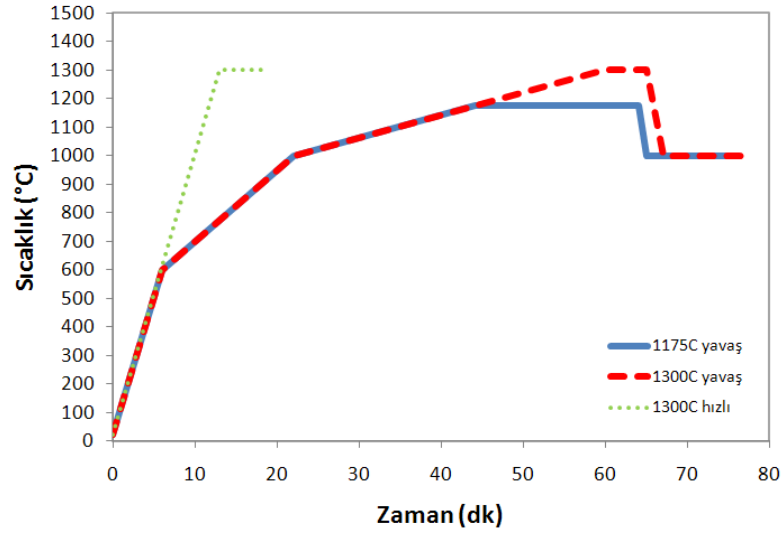
İlerleyen çalışmalara Taimei Chemicals firmasından temin edilen alümina tozları ile devam edilmiş olup, katkılar yukarıda belirtildiği gibi yapıya ilave edilmiştir. Inframat Advanced Materials marka tozlara katılan dopantlardan farklı olarak bu tozlara TiO₂ ve CaCl₂.2H₂O ilavesi yapılmıştır. Deney parametrelerinin belirlenebilmesi için 150 ppm MgO içeren alümina tozları pilot olarak seçilmiş ve Çizelge 3.4’de belirtilen deneyler gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.4’de belirtilen deneylerden hareketle dopant seviyesi 150 ppm’de sabit tutularak öncelikle tekli olarak ayrı ayrı MgO, Y₂O₃, TiO₂ ve CaO katkıları ilave edilmiştir. Deneyler iki farklı sıcaklıkta 1175 ve 1300 °C’de gerçekleştirilmiş olup, tüm deneylerde numuneye 80 MPa basınç uygulanmıştır. 1175 °C’de gerçekleştirilen tüm deneylerde sinterleme sıcaklığında 20 dakika beklenmiştir. 1300 °C’de spark

plazma sinterleme gerçekleştirilen deneylerde ise numuneler sinterleme sıcaklığında 5 dakika bekletilmiştir. Daha sonraki deneylerde iki farklı ısıtma rejimi kullanılmıştır. Bunlardan biri, oda sıcaklığından sinterleme sıcaklığına yani 1300 °C'ye 100 °C/dk'lık ısıtma hızı ile yaklaşık 13 dakikada çıkılmış, bu sıcaklıkta 5 dakika sinterleme gerçekleştirilmiştir. Bu ısıtma rejimi kullanılarak yapılan deneyler, aşağıdaki tabloda hızlı sinterleme olarak kısaltılmıştır. Diğer ısıtma rejimi ise biraz daha farklıdır: Sıcaklık oda sıcaklığından 600 °C'ye 100 °C/dk ile ısıtılmış, ardından akım azaltılarak 25 °C/dk'lık ısıtma hızı ile sıcaklık 1000 °C'ye artırılmıştır. 1000 °C'den sinterleme sıcaklığına kadar 8 °C/dk gibi oldukça yavaş ısıtma hızı kullanılmıştır. Sinterleme sıcaklığında yukarıda belirtilen süre bekletilen numuneler, 1000 °C'ye ani olarak soğutulmuş (yaklaşık 150 °C/dk) ve bu sıcaklıkta 10 dakika tavlama gerçekleştirilmiştir. Bu ısıtma rejimi Çizelge 3.5'de yavaş sinterleme olarak belirtilmiştir. Deneylerde kullanılan ısıtma rejimleri Şekil 3.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.5 : Spark Plazma Sinterleme cihazı kullanılarak tek dopant ilave edilmiş alümina tozları ile gerçekleştirilen deneylerin parametreleri.

Numune kodu	Katkı maddesi	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (dk)	Sinterleme Basıncı (MPa)	Isıtma Rejimi
2.9	150 ppm Y ₂ O ₃	1175	20	80	yavaş
2.10	150 ppm Y ₂ O ₃	1300	5	80	hızlı
2.14	150 ppm Y ₂ O ₃	1300	5	80	yavaş
2.17	150 ppm TiO ₂	1175	20	80	yavaş
2.15	150 ppm TiO ₂	1300	5	80	hızlı
2.18	150 ppm TiO ₂	1300	5	80	yavaş
2.20	150 ppm CaO	1175	20	80	yavaş
2.16	150 ppm CaO	1300	5	80	hızlı
2.19	150 ppm CaO	1300	5	80	yavaş



Şekil 3.3 : Deneylerde kullanılan ısıtma rejimleri

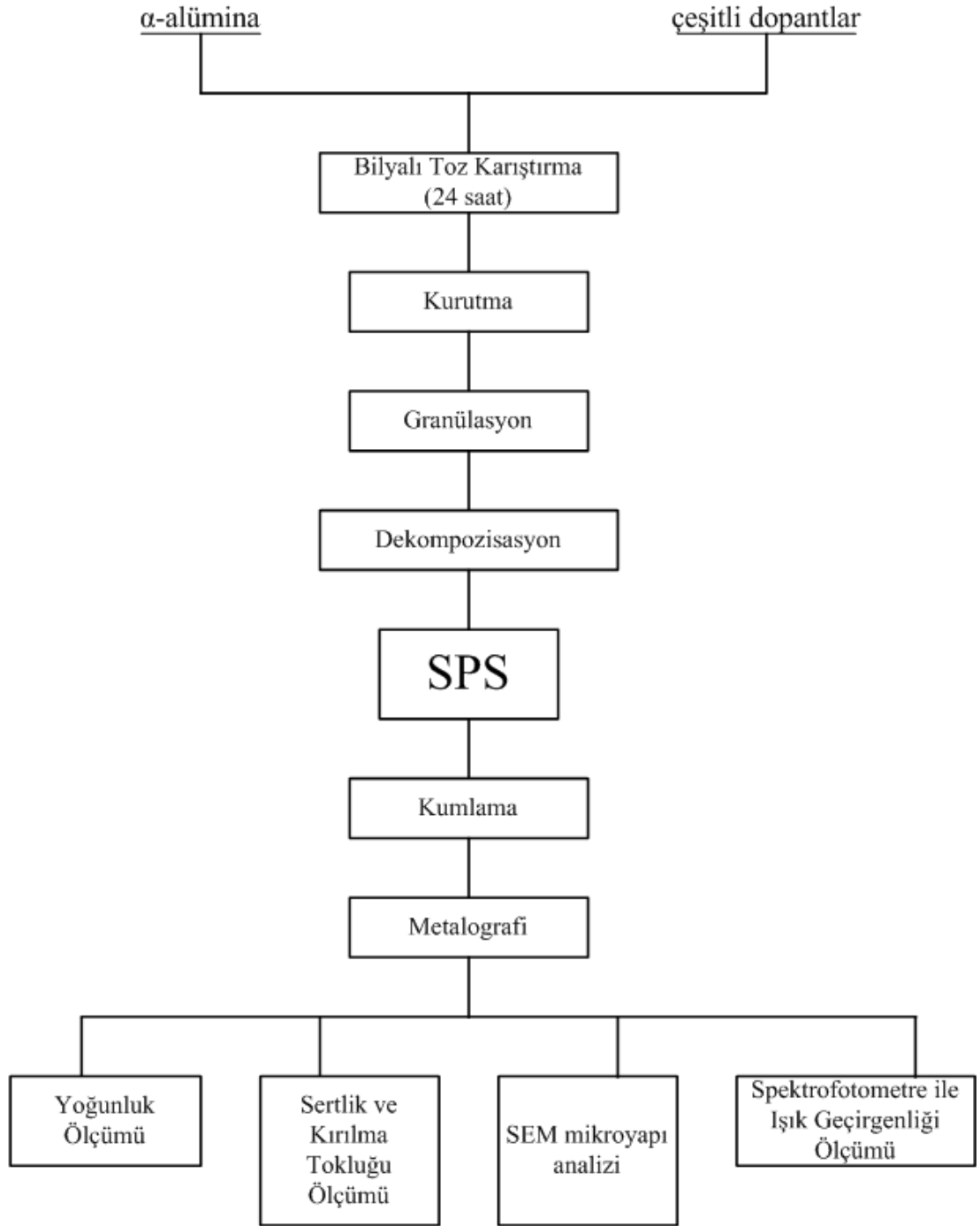
Daha sonraki deneysel çalışmalar numunelere ikili dopant ilavesi ile gerçekleştirilmiş olup, bu deneylerde de aynı ısıtma rejimleri, sinterleme sıcaklıkları ve bekleme süreleri incelenmiştir. Katkılar her iki dopant da ağırlıkça 150 ppm olacak şekilde yapıya katılmıştır. Çift katkı kullanılarak yapılan deneyler Çizelge 3.6 'de verilmiştir.

Çizelge 3.6 : Spark Plazma Sinterleme cihazı kullanılarak iki dopant ilave edilmiş alümina tozları ile gerçekleştirilen deneylerin parametreleri.

Numune kodu	Katkı maddesi	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (dk)	Sinterleme Basıncı (MPa)	Isıtma Rejimi
2.23	150 ppm MgO 150 ppm Y ₂ O ₃	1175	20	80	yavaş
2.22	150 ppm MgO 150 ppm Y ₂ O ₃	1300	5	80	hızlı
2.24	150 ppm MgO 150 ppm Y ₂ O ₃	1300	5	80	yavaş
2.30	150 ppm MgO 150 ppm TiO ₂	1175	20	80	yavaş
2.27	150 ppm MgO 150 ppm TiO ₂	1300	5	80	hızlı
2.25	150 ppm MgO 150 ppm TiO ₂	1300	5	80	yavaş
2.28	150 ppm MgO 150 ppm CaO	1175	20	80	yavaş
2.29	150 ppm MgO 150 ppm CaO	1300	5	80	hızlı
2.26	150 ppm MgO 150 ppm CaO	1300	5	80	yavaş

Yukarıda belirtilen tüm deneylerin sonucunda 5 cm çaplı 0,15 cm kalınlığında 12 gram ağırlığında numuneler elde edilmiştir. Spark plazma sinterlemenin daha küçük numunelerde etkisini görebilmek amacı ile 3 cm çaplı kalıplar kullanılarak 4,2 gram ağırlığındaki alümina tozları 1175 °C’de 80 MPa basınç altında 20 dakika sinterlenmiştir. Küçük kalıpların 80 MPa gibi yüksek basınçlara fazla dayanamaması, deney sonlarında kırılmaları sebebi ile bu deneyler sadece 150 ppm MgO (2.11) ve 150 ppm Y₂O₃ (2.12) tekli dopantlarını içeren iki numune için tekrarlanmıştır.

150 ppm Y₂O₃ içeren alümina tozları ayrıca bir çeşit kademeli sinterlemeye de tabi tutulmuştur. 1300 °C’ye kadar yukarıda da belirtildiği gibi yavaş ısıtma hızları kullanılarak ısıtılan numuneler, 3 dakika süre ile sinterlenmiş ardından basınç 40 MPa değerine düşürülerek 600 °C’ye soğutulmuş, 100 °C/dk’lık ısıtma hızı ile sıcaklığı 1000 °C’ye çıkarılan numuneler 10 dakika süre ile tavlanmıştır. Bu numune de 2.13 ile kodlanmıştır.



Şekil 3.4 : Deneysel çalışmalara ait akış şeması.

Sinterleme sonucu elde edilen numuneler, grafitten arındırılmak için kumlanmıştır. Numunelerin yoğunlukları Archimed prensibine göre önce kuru daha sonra saf suda yaş ağırlıkları tartılarak ölçülmüştür.

$$F_{\text{net}} = m_b \times g - B \quad (4.1)$$

$$B = \rho \times V_f \times g \quad (4.2)$$

$$R = V_f / V_b \quad (4.3)$$

F_{net} : efektif yer çekimi

m_b : numune kütlesi

g : yerçekimine bağlı hızlanma

B : sıvıdaki kaldırma kuvveti

ρ : sıvı yoğunluğu

V_f : yer değiştiren sıvının hacmi

R : su üstünde kalan kısmın oranı

V_b : numune hacmi

Elde edilen değerler (3.4) formülüne göre nispi yoğunluk değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

$$d_T = d_1 / d_2 \times 100 \quad (4.4)$$

d_1 : numunenin ölçüm sonrası bulunan yoğunluk değeri

d_2 : numunenin toz karışım oranları baz alınarak hesaplanmış teorik yoğunluğu

d_T : elde edilen nispi yoğunluk

Sertlik ölçümleri için numuneler 100 Pa basınç altında sıcak bakalite alınmış, daha sonra 9 ve 3 μ m kalınlığında sölüsyonlar ile ince parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri Struers Duramin A300 model mikrosertlik cihazı ile 1 kg yük uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde, kare tabanlı piramit üzerinde zıt yüzeyleri arasında 136° tepe açılı elmas piramit Vickers ucu kullanılmıştır. Elde edilen ortalama çatlak boylarından yola çıkarak kırılma tokluğu değerleri ise Eşitlik 4.4' e göre hesaplanmıştır.

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{C^{3/2}} \quad (4.4)$$

K_{IC} : Kırılma tokluğu

E: Elastisite modülü

H: Numune Sertlik Değeri

P: Uygulanan yük

C: Ortalama çatlak boyu

Gözle görünür şekilde ışık geçirgenliğine sahip olan numuneler 1 µm'lik elmas pastalar kullanılarak ince parlatma yapılmış ve kalınlığı ~0,6 mm'ye indirilen numunelerin ışık geçirgenliği değerleri iki farklı cihaz ile (Agilent marka UV-Vis Spektrofotometre ve Aquila 6000 UV- Visible NKD) ölçülmüştür.

Ayrıca alümina numuneler, 1100 °C'de 1 saat termal olarak dağlanmış ve seramiklerin mikroyapıları, taramalı elektron mikroskobu kullanılarak (SEM; Model JSM 7000F, JEOL, Tokyo, Japan) görüntülenmiştir. Kırık yüzey görüntüleri ise hiç bir işleme tabi tutulmadan izlenmiştir.

4. DENEY SONUÇLARI ve SONUÇLARIN İRDELENMESİ

4.1 Yoğunluk Ölçüm Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi

Spark Plazma Sinterleme yöntemi ile sinterlenen numunelerin Archimed yöntemiyle elde edilen yoğunluk değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Inframat Advanced Materials’dan alınan tozların SPS ile sinterlemesi ile elde edilen numunelere ait yoğunluk değerleri.

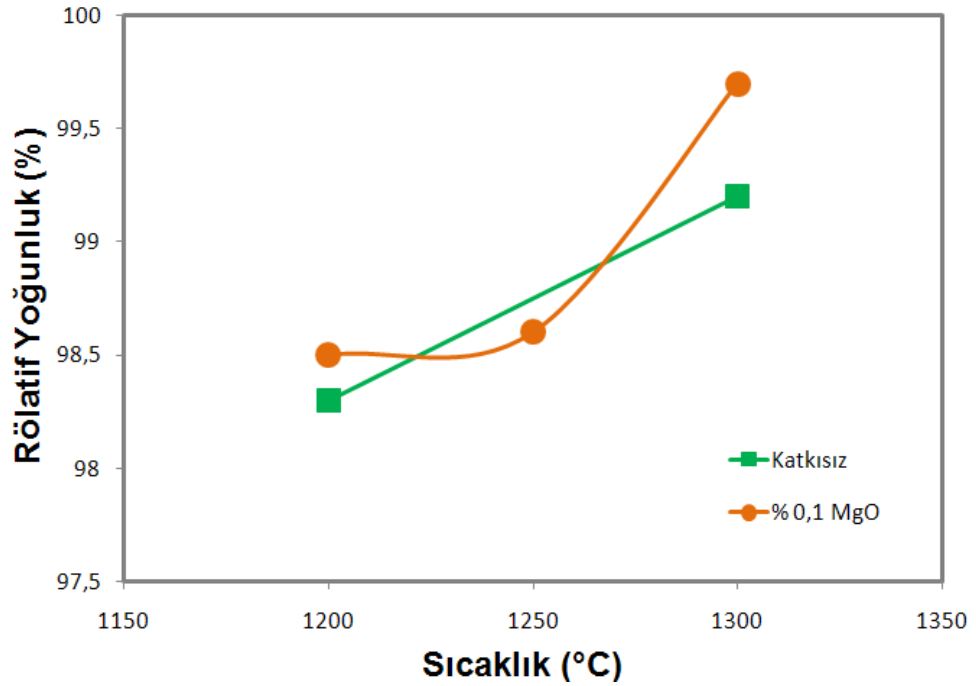
Numune Kodu	Numune İçeriği	SPS Parametreleri	Rölatif Yoğunluk (%)
1.1	Katkısız Al ₂ O ₃	1300 °C + 5dk + 80MPa + 120 °C/dk	99,2
1.2	Katkısız Al ₂ O ₃	1200 °C + 5dk + 90MPa + 120 °C/dk	98,3
1.3	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	1200 °C + 5dk + 80MPa + 120 °C/dk	98,5
1.4	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	1250 °C + 3dk + 80MPa + 120 °C/dk	98,3
1.5	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	1300 °C + 3dk + 80MPa + 120 °C/dk	98,3
1.6	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	Oda sıc.-600 °C (120 °C/dk) 1250 °C + 5dk + 80MPa + 120 °C/dk	98,5
1.7	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	1200 °C + 7dk + 80MPa + 120 °C/dk	99,0
1.8	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	1300 °C + 5dk + 80MPa + 120 °C/dk	99,7
1.9	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	1300 °C + 5dk + 50 MPa (oda sıc-600 °C)-80MPa (600-1300 °C) + 200°C/dk	99,7
1.10	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	1300 °C + 5dk + 80MPa + 200 °C/dk	99,5
1.11	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	1200 °C + 5dk + 50 MPa (oda sıc-600 °C)-80MPa (600-1300 °C) + 200°C/dk	95,5
1.12	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	1200 °C + 10dk + 40 MPa (oda sıc-600 °C)-80MPa (600-1200 °C) + 35°C/dk	92,7
1.13	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	1150°C + 20dk + 40 MPa (oda sıc-600 °C)-80MPa (600-1150 °C)+ 10°C/dk	93,7

1.14	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	1250 °C + 5dk + 80MPa + 200 °C/dk	95,9
1.15	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	1250 °C + 5dk + 80MPa + 120 °C/dk	98,6
1.16	Al ₂ O ₃ +% 0,4 Y ₂ O ₃	1300 °C + 5dk + 80MPa + 100 °C/dk	98,7
1.17	Al ₂ O ₃ +% 0,4 Y ₂ O ₃	1340 °C + 5dk + 80MPa + 100 °C/dk	99,0
1.18	Al ₂ O ₃ + % 0,1 MgO + % 0,3 Y ₂ O ₃	1300 °C + 5dk + 80MPa + 100 °C/dk	98,1
1.19	Al ₂ O ₃ + % 0,1 MgO + % 0,3 Y ₂ O ₃	1340 °C + 5dk + 80MPa + 100 °C/dk	98,9
1.20	Al ₂ O ₃ + % 0,2 MgO + % 0,2 Y ₂ O ₃	1300 °C + 5dk + 80MPa + 100 °C/dk	98,6
1.21	Al ₂ O ₃ + % 0,2 MgO + % 0,2 Y ₂ O ₃	1340 °C + 5dk + 80MPa + 100 °C/dk	98,8
1.22	Al ₂ O ₃ + % 0,4 MgO	1300 °C + 5dk + 80MPa + 100 °C/dk	99,2
1.23	Al ₂ O ₃ + % 0,4 MgO	1340 °C + 5dk + 80MPa + 100 °C/dk	99,3
1.24	Al ₂ O ₃ + % 0,5 MgO	1300 °C + 5dk + 80MPa + 100 °C/dk	98,2
1.25	Al ₂ O ₃ + % 0,5 MgO	1300 °C + 5dk + 80MPa + 50 °C/dk	98,7
1.26	Al ₂ O ₃ + % 0,2 MgO + % 0,2 Y ₂ O ₃	1300 °C + 5dk + 80MPa + 50 °C/dk	99,0

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi elde edilen alümina numunlerin rölatif yoğunluk değerleri % 92,7 ile % 99,7 arasında değişim göstermiştir. Katkısız alümina ile yapılan deneylerde, sıcaklığın 1300 °C’den 1200 °C’ye düşürülmesi ile (artırılan basınca rağmen) rölatif yoğunluk değeri % 99,2’den % 98,3’e gerilemiştir. Basıncın 10 MPa artırılması, sıcaklık farkından kaynaklanan yoğunluk farkını dengeleyememiştir.

Yapıya ağırlıkça % 0,1 MgO eklenmesinin aynı sıcaklık ve sinterleme süresi ile çalışılan numuneler karşılaştırıldığında, yoğunluğu pozitif etkilediği gözlemlenmiştir. 120 °C/dk’lık ısıtma hızı ile ısıtılarak 1300 °C’de 80 MPa basınçta 5 dakika sinterlenen katkısız alümina numunesi ile aynı ısıtma hızında ısıtılarak aynı sıcaklık, basınç ve süre ile sinterlenen ağırlıkça % 0,1 MgO içeren numune kıyaslandığında rölatif yoğunluk değerinin % 99,2’den % 99,7 değerine yükseldiği

görülmüştür. Bu değer, Inframat Advanced Materials'dan temin edilen alümina tozları ile elde edilen en yüksek rölatif yoğunluk değeri olmuştur.



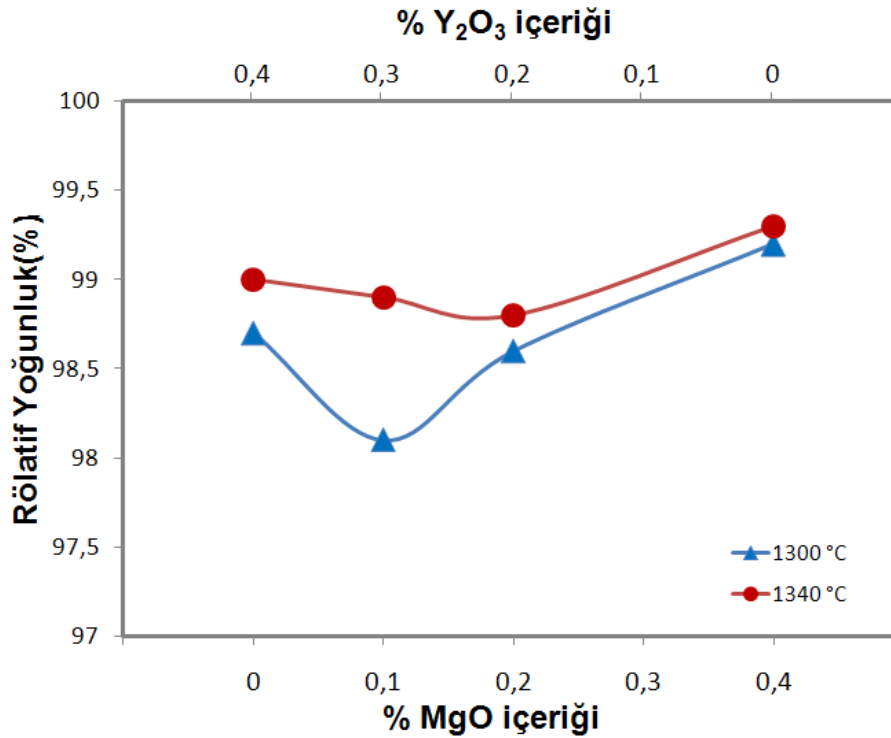
Şekil 4.1 : Katkısız olarak sinterlenen alümina numuneler ile ağırlıkça % 0,1 MgO ilave edilen numunelerin sinterleme sıcaklığı ile rölatif yoğunluk değişimi.

1.6 kodlu numune, 80 MPa basınçta oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar 120 °C/dk ile ısıtılmış, daha sonra fırından çıkartılarak oda sıcaklığına soğuması beklenmiştir. Ön ısıtmaya tabi tutulan bu numune, oda sıcaklığından 1250 °C'ye 120 °C/dk ısıtma hızı ile tekrar ısıtılmış 5 dakika süre ile sinterlenmiştir. Çift kademeli ısıtma ile elde edilen bu numune ile, 1.15 kodlu numune kıyaslandığında, kademeli sinterlemenin numune yoğunluğuna büyük bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, kademeli basınç uygulanan numune (1.9) ile aynı parametreler kullanılarak üretilen (1.8) numune rölatif yoğunlukları arasında bir fark bulunamamış, kademeli basınç uygulamasının yoğunluğa etkisi görülmemiştir.

Isıtma hızının spark plazma sinterleme yöntemi ile üretilen numunelerde etkisini incelemek için 120 ve 200 °C/dk'lık farklı ısıtma hızlarında 1250 ve 1300 °C'de numuneler sinterlenmiştir. 1300 °C'de sinterlenen 1.8 kodlu numune ile 1.10 nolu numune karşılaştırıldığında, rölatif yoğunluğun ısıtma hızının artışı ile, % 99,7'den % 98,1 değerine düştüğü, 1250 °C'de sinterlenen 1.14 (% 95,9 rölatif yoğunluk) ve

1.15 (% 98,6 rölatif yoğunluk) kodlu numunelerde de, yavaş ısıtmanın daha yüksek yoğunluklu numune eldesine olanak verdiği görülmüştür. Ayrıca 100 ve 50 °C/dk'lık ısıtma hızlarının etkisi de incelenmiş olup (1.20 ve 1.26, 1. 24 ve 1.25 kodlu numuneler), bu ısıtma hızlarında da benzer sonuçlara ulaşılmıştır.

Daha sonraki deneysel çalışmalar toplamda ağırlıkça % 0,4 değerinde dopant içerecek şekilde Y_2O_3 ve MgO 'in alüminaya katılarak elde edilen tozlarla gerçekleştirilmiştir. Numuneler, 100 °C/dk'lık ısıtma hızı kullanılarak 1300 veya 1340 °C'de 5 dakika süre ile 80 MPa basınçta sinterlenmiştir. Elde edilen rölatif yoğunluk değerleri % 98,1 ile % 99,3 arasında değişmiştir ve Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Yapıdaki MgO içeriğinin artması, genel olarak yoğunluğu artırmıştır. Fakat, her iki sinterleme sıcaklığında da (1300 ve 1340 °C) Y_2O_3 ve MgO 'in birlikte katkılı olduğu numuneler, tek katkılı numunelere kıyasla daha düşük yoğunluk göstermişlerdir.



Şekil 4.2 : 1300 ve 1340 °C'de 80 MPa basınçta 5 dakika sinterlenen numunelerin rölatif yoğunluk değerlerinin % MgO ve % Y_2O_3 içeriği ile değişimi.

Ayrıca, alüminaya katılan MgO miktarının son ürüne olan etkisi de yapılan deneyler ile incelenmiştir. Ağırlıkça % 0,1 içeren MgO , 1300 °C'de 5 dakika süre ile 80 MPa basınç altında sinterlendiğinde % 99,7 rölatif yoğunluk gösterirken, % 0,4 MgO

içeren numune % 99,2, % 0,5 MgO içeren alümina ise % 98,2 rölatif yoğunluk değerine sahip olmuştur. Bu datalardan yola çıkarak, alüminaya katılan MgO miktarının artması, numune yoğunluğunu düşürmekte olduğu sonucuna varılmaktadır.

Çizelge 4.2 : Taimei Chemicals'dan temin edilen TM-DAR marka tozların SPS ile sinterlemesi ile elde edilen numunelere ait yoğunluk değerleri.

Numune Kodu	Numune İçeriği	SPS Parametreleri	Rölatif Yoğunluk (%)
2.1	Katkısız Al ₂ O ₃	1300 °C + 5dk + 80MPa + hızlı	99,5
2.2	Katkısız Al ₂ O ₃	1300 °C + 5dk + 50MPa + hızlı	98,7
2.3	Katkısız Al ₂ O ₃	1150 °C + 20dk + yavaş	99,2
2.4	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO	1150 °C + 20dk + yavaş	98,5
2.5	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO	1300 °C + 5dk + 80MPa + hızlı	100
2.6	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO		
2.6	[deney alümina kağıt kullanılarak yapılmıştır]	1170 °C + 20dk + 80MPa + yavaş	98,5
2.7	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO	1175 °C + 20dk + 80MPa + yavaş	99,9
2.8	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO	1175 °C + 20dk + 80MPa + yavaş	99,2
2.9	Al ₂ O ₃ + 150 ppm Y ₂ O ₃	1175 °C + 20 dk + 80 MPa + yavaş	99,8
2.10	Al ₂ O ₃ + 150 ppm Y ₂ O ₃	1300 °C + 5 dk + 80 MPa + hızlı	99,2
2.11	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO		
2.11	3cm çaplı 4,2 gram	1175 °C + 20 dk + 80 MPa + yavaş	99,0
2.12	Al ₂ O ₃ + 150 ppm Y ₂ O ₃		
2.12	3cm çaplı 4,2 gram	1175 °C + 20 dk + 80 MPa + yavaş	99,8
2.13	Al ₂ O ₃ + 150 ppm Y ₂ O ₃		
2.13	KADEMELİ SİNERLEME	1300 °C + 3 dk + 80 MPa 20-600 °C : 100 °C/dk 600-1000 °C: 25 °C/dk 1000-1300 °C: 8 °C/dk 1300 °C: 3 dk sinterleme Basınç : 40 MPa 1300-600 °C: 150 °C/dk 1000 °C: 10 dk tavlama (yavaş)	99,8

2.14	Al ₂ O ₃ + 150 ppm Y ₂ O ₃	1300 °C + 5 dk + 80 MPa + yavaş	99,7
2.15	Al ₂ O ₃ + 150 ppm TiO ₂	1300 °C + 5 dk + 80 MPa + hızlı	99,3
2.16	Al ₂ O ₃ + 150 ppm CaO	1300 °C + 5 dk + 80 MPa + hızlı	99,0
2.17	Al ₂ O ₃ + 150 ppm TiO ₂	1175 °C + 20 dk + 80 MPa + yavaş	99,4
2.18	Al ₂ O ₃ + 150 ppm TiO ₂	1300 °C + 5 dk + 80 MPa + yavaş	99,5
2.19	Al ₂ O ₃ + 150 ppm CaO	1300 °C + 5 dk + 80 MPa + yavaş	99,2
2.20	Al ₂ O ₃ + 150 ppm CaO	1175 °C + 20 dk + 80 MPa + yavaş	99,6
2.21	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO	1300 °C + 5 dk + 80 MPa + yavaş	99,9
2.22	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO + 150 ppm Y ₂ O ₃	1300 °C + 5 dk + 80 MPa + hızlı	99,0
2.23	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO + 150 ppm Y ₂ O ₃	1175 °C + 20 dk + 80 MPa + yavaş	100
2.24	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO + 150 ppm Y ₂ O ₃	1300 °C + 5 dk + 80 MPa + yavaş	100
2.25	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO + 150 ppm TiO ₂	1300 °C + 5 dk + 80 MPa + yavaş	99,7
2.26	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO + 150 ppm CaO	1300 °C + 5 dk + 80 MPa + yavaş	99,5
2.27	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO + 150 ppm TiO ₂	1300 °C + 5 dk + 80 MPa + hızlı	98,9
2.28	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO + 150 ppm CaO	1175 °C + 20 dk + 80 MPa + yavaş	99,8
2.29	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO + 150 ppm CaO	1300 °C + 5 dk + 80 MPa + hızlı	98,5
2.30	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO + 150 ppm TiO ₂	1175 °C + 20 dk + 80 MPa + yavaş	99,9

Deneyisel çalışmalara, Taimei Chemicals şirketinden temin edilen TM-DAR marka tozlar ile devam edilmiştir. 80 MPa basınç altında 1300 °C’de 5 dakika süre ile sinterlenen katkısız tozlar, Inframat Advanced Materials’dan alınan tozlara kıyasla

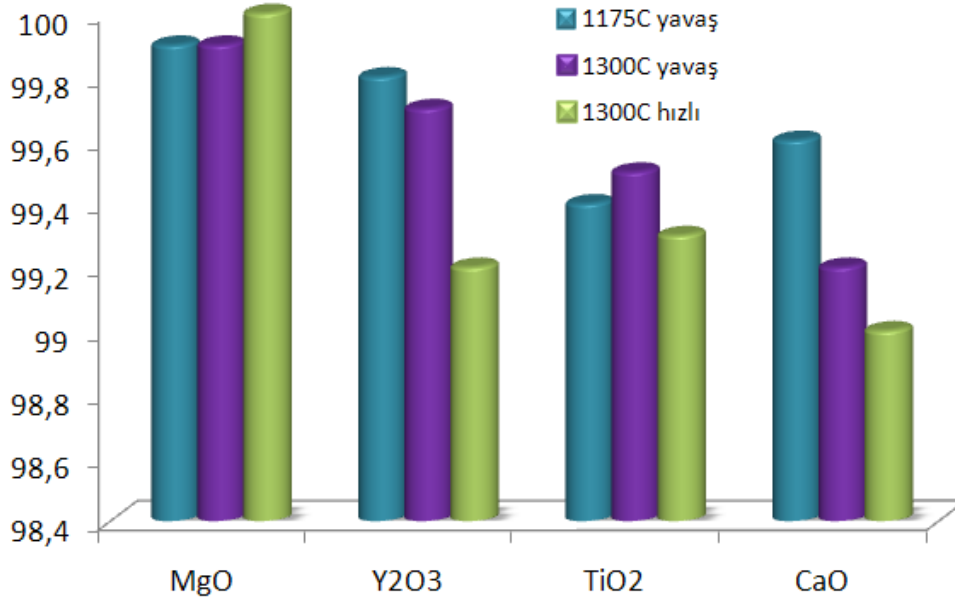
daha düşük yoğunluk sağlarken, 150 ppm MgO ilavesi tam yoğun seramik elde edilmesini sağlamıştır. Basıncın 80 MPa'dan 50 MPa'a düşmesi ile rölatif yoğunluğun % 99,5'dan % 98,7'e düşmesine neden olmuştur.

2.6 kodlu deney yavaş ısıtma ile gerçekleştirilmiş olup, deneyde grafit kontaminasyonunu engellemek için % 97 saflıkta alümina kağıt kullanılmıştır. Deney 1150 °C'de gerçekleştirilmesine ve kullanılan alümina kağıtların üretici firma tarafından 1650 °C'ye kadar kullanımının uygun olduğu belirtilmesine rağmen alümina kağıt numune yapısına katılarak, elde edilen teorik yoğunluğu değiştirmiş, son ürünün miktarını artırmıştır.

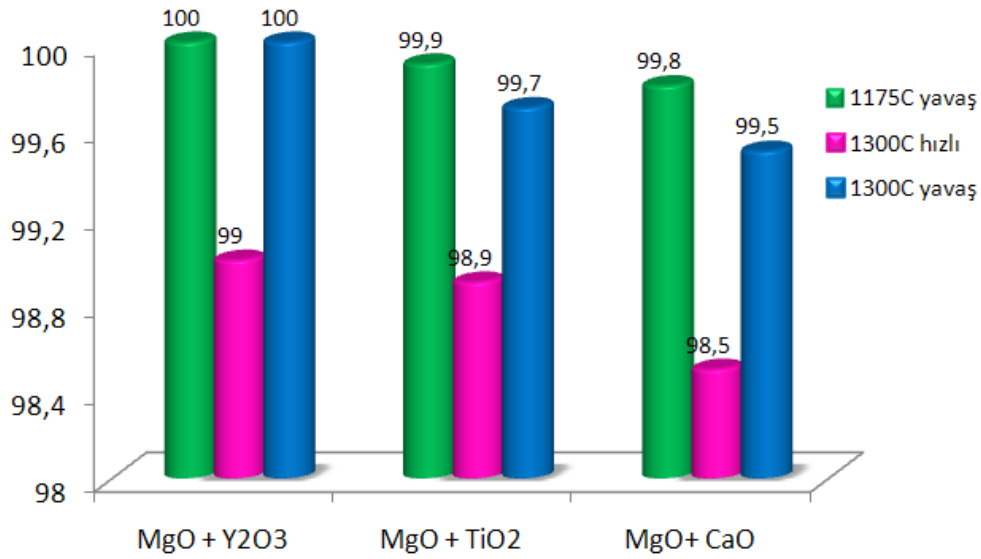
2.5 ve 2.7 kodlu numuneler kıyaslandığında ise 150 ppm MgO doplanmış numunede, sıcaklığın artması ve ısıtma hızının düşürülmesi numune yoğunluğunu artırmada pozitif etki göstermiştir.

Tekli dopant içeren numunelerde, rölatif yoğunluk değerleri % 99 ile % 100 yoğunluk arasında değişmektedir. Şekil 4.3'de de görüldüğü gibi, MgO ve Y₂O₃ ilaveleri CaO ve TiO₂ ilavelerine kıyasla daha yüksek yoğunlukta son ürünlerin elde edilebilmesini mümkün kılmıştır. Archimed yöntemi ile elde edilen yoğunluk sonuçları, deney parametreleri ile keskin bir paralellik göstermese de sinterleme sıcaklığı 1300 °C'de sinterleme süresi 5 dakikada tutulurak yapılan deneylerde ısıtma hızının 100 °C/dk'dan 8 °C/dk'ya düşürülmesi ile rölatif yoğunlukta artış görülmüştür. Sinterleme süresinin 20 dakikaya çıkarılması ile 1175 °C gibi düşük spark plazma sinterleme sıcaklığında bile sinterlenen numunelerde oldukça yüksek yoğunlukta son ürünler elde edilmiştir.

150 ppm Y₂O₃ katkılı alümina tozlarının 1175 °C'de 20 dakika süre ile 80 MPa basınçta yavaş ısıtma hızları ile 30 ve 50 mm çaplı kalıplarda sinterlenmesi sonucu elde edilen rölatif yoğunluk değeri değişmemiş olup, % 99,8 değerinde sabit kalmıştır. Fakat yapıya aynı oranda MgO eklenmesi halinde 30 mm çapına sahip numunede rölatif yoğunluk % 99,0 değerinde iken, 50 mm çaplı numunede % 99,9 değerine ulaşılmıştır.



Şekil 4.3 : Tekli dopant içeren alümina numunelerinin farklı ısıtma rejimleri ile spark plazma sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.



Şekil 4.4 : Çiftli dopant içeren alümina numunelerinin farklı ısıtma rejimleri ile spark plazma sinterlenmesi sonucu elde edilen yoğunluk değerleri.

Çift dopant içeren numunelerde ise, tekli dopant içeren numunelere kıyasla daha yüksek rölatif yoğunluk değerlerine rastlanmıştır. Elde edilen rölatif yoğunluk değerleri % 98,5 ile % 100 arasında değişmiştir. 1300 °C’de 100 °C/dk ısıtma hızı ile 80 MPa basınç altında sinterlenen numuneler, yavaş ısıtılan numunelerden daha düşük rölatif yoğunluk değerleri göstermiştir. Bu deneylerde, sinterlemenin kısa

sürede yapılması, yapıda var olan porların giderilmesi için yeterli zamanın olmamasına ve elde edilen numunelerin yoğunluğunun düşük kalmasına yol açmıştır.

Yapıya 150 ppm MgO ve 150 ppm Y_2O_3 'ün birlikte eklenmesi ile 8 °C/dk gibi oldukça yavaş ısıtma hızı ile her iki (1175 ve 1300 °C) sıcaklıkta da sinterlenen numunelerde teorik yoğunluk elde edilmiştir. Yapıya MgO ile birlikte TiO_2 ve CaO eklenmesi halinde 1175 °C'de 20 dakika süre ile sinterlenen numunelerde 1300 °C'de 5 dakika sinterlenen numunelere kıyasla daha düşük poroziteye rastlanmıştır. Yavaş ısıtma rejimlerinde bekleme süresinin artması ile daha yüksek yoğunluklara ulaşılmıştır. Rölatif yoğunluk sonuçları gözlemlendiğinde, bekleme süresinin çift dopantlı numunelerde poroziteyi gidermek konusunda sinterleme sıcaklığından daha etkin bir parametre olduğu düşünülmektedir.

4.2 Sertlik ve Kırılma Tokluğu Ölçüm Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi

Inframat Advanced Materials adlı firmadan temin edilen tozlardan hareketle yapılan deneyler sonucu elde edilen numunelerin sertlik ve kırılma tokluğu değerleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

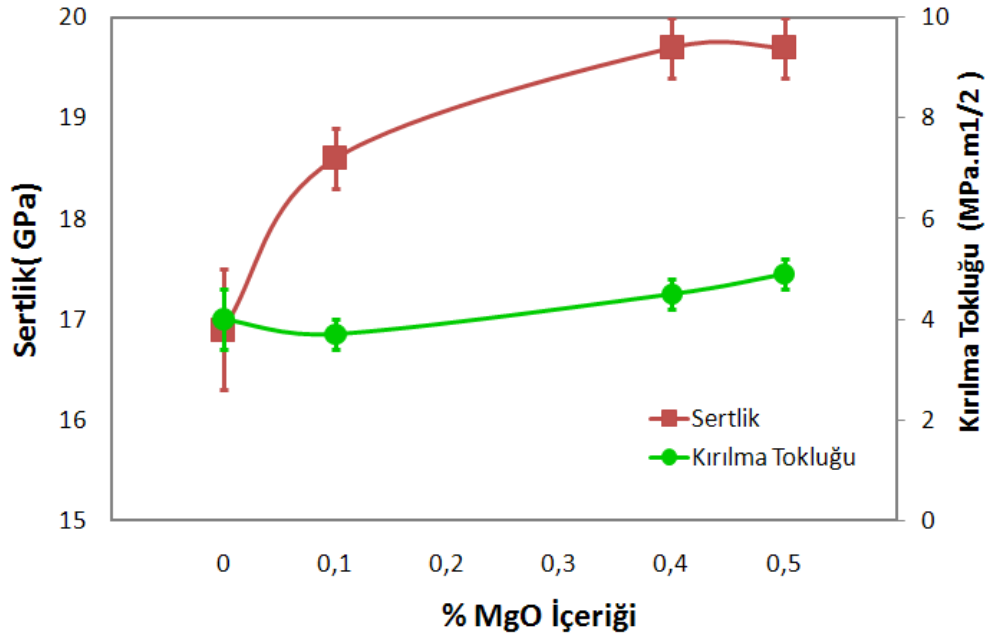
Yapılan ölçümler sonucu elde edilen sertlik değerleri 11,5 ile 24,1 GPa, hesaplanan kırılma tokluğu ise 3,5 ile 4,9 MPa. $m^{1/2}$ değerleri arasında değişmiştir. Katkısız alümina numuneleri ile MgO doplanmış numuneler kıyaslandığında, MgO ilavesinin sertliğe pozitif etkisi olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin, hem yoğunluk artışı hem de MgO ilavesinin tane büyümesini durdurucu etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Magnezyum oksit ilavesinin tanelere olan bu etkisi sonucu, küçük taneli son ürün mikroyapısına ulaşılması ile bu durum sertliğin belirgin bir şekilde artması sonucunu doğurmuştur. Ayrıca, Şekil 4.5'de görüldüğü gibi yapıdaki ağırlıkça % MgO miktarı arttıkça, sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinin birbirleri ile paralel olarak artma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir.

1.6 kodlu numunede görülen yüksek sertliğin, uygulanan ön ısıtma ve basınç işleminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ön basıncın bu etkisi, kademeli sinterleme ile aşırı sert alümina malzeme üzerinde çalışmayı çekici kılmaktadır.

Çizelge 4.3 : Inframat Advanced Materials tozların SPS yöntemi ile sinterlemesi sonucu elde edilen numunelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.

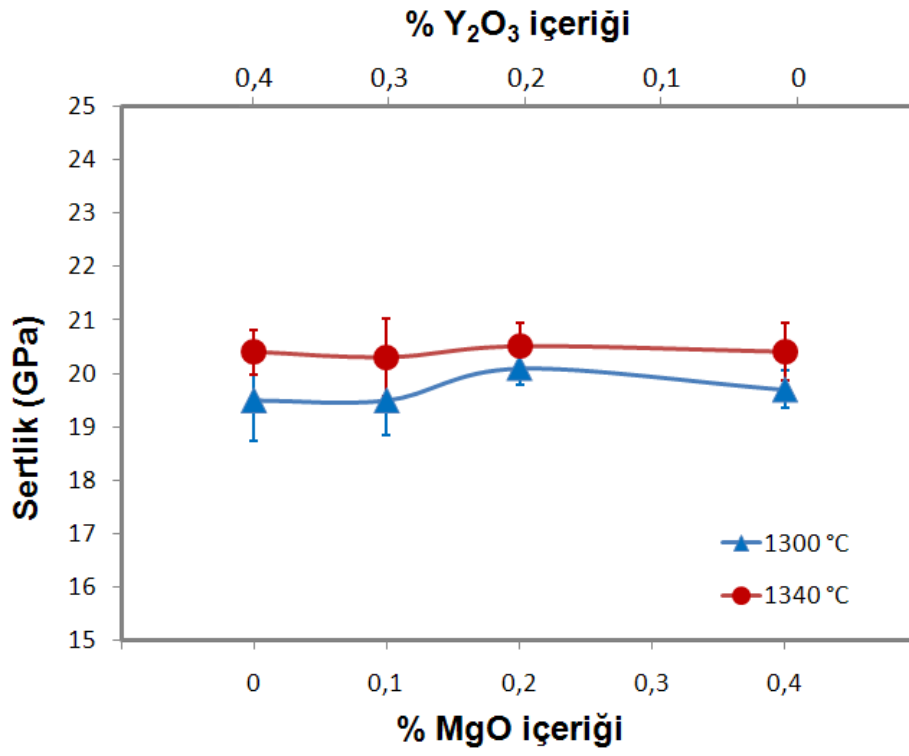
Numune Kodu	Numune İçeriği	Sertlik (GPa)	K _{1c} (MPa.m ^{1/2})
1.1	Katkısız Al ₂ O ₃	16,9 ± 0,6	4,0 ± 0,4
1.2	Katkısız Al ₂ O ₃	11,5 ± 0,4	4,2 ± 0,3
1.3	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	15,4 ± 0,4	3,4 ± 0,4
1.4	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	13,3 ± 0,7	3,5 ± 0,5
1.5	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	12,3 ± 0,5	3,6 ± 0,4
1.6	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	24,1 ± 0,4	3,5 ± 0,6
1.7	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	16,0 ± 0,4	3,8 ± 0,5
1.8	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	18,6 ± 0,3	3,7 ± 0,7
1.9	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	18,5 ± 0,3	3,7 ± 0,5
1.10	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	18,7 ± 0,4	3,9 ± 0,8
1.11	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	16,5 ± 0,5	3,5 ± 0,6
1.12	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	11,6 ± 0,3	-
1.13	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	12,7 ± 0,2	-
1.14	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	16,6 ± 0,3	3,5 ± 0,4
1.15	Al ₂ O ₃ +% 0,1MgO	16,0 ± 0,4	3,5 ± 0,7
1.16	Al ₂ O ₃ +% 0,4 Y ₂ O ₃	19,5 ± 0,7	4,4 ± 0,4
1.17	Al ₂ O ₃ +% 0,4 Y ₂ O ₃	20,4 ± 0,7	4,3 ± 0,5
1.18	Al ₂ O ₃ + % 0,1 MgO + % 0,3 Y ₂ O ₃	19,5 ± 0,6	4,6 ± 0,5
1.19	Al ₂ O ₃ + % 0,1 MgO + % 0,3 Y ₂ O ₃	20,3 ± 0,7	4,4 ± 0,4
1.20	Al ₂ O ₃ + % 0,2 MgO + % 0,2 Y ₂ O ₃	20,1 ± 0,3	4,4 ± 0,2
1.21	Al ₂ O ₃ + % 0,2 MgO + % 0,2 Y ₂ O ₃	20,5 ± 0,4	4,1 ± 0,5
1.22	Al ₂ O ₃ + % 0,4 MgO	19,7 ± 0,3	4,5 ± 0,3
1.23	Al ₂ O ₃ + % 0,4 MgO	20,4 ± 0,5	4,0 ± 0,3
1.24	Al ₂ O ₃ + % 0,5 MgO	19,7 ± 0,3	4,9 ± 0,3
1.25	Al ₂ O ₃ + % 0,5 MgO	21,1 ± 0,4	4,7 ± 0,5
1.26	Al ₂ O ₃ + % 0,2 MgO + % 0,2 Y ₂ O ₃	20,5 ± 0,4	4,4 ± 0,3

Kademeli basınç uygulaması (1.10 ve 1.11 kodlu numuneler kıyaslandığında) yoğunluk ile paralel olarak, sertlik değerlerinde de büyük bir değişime neden olmamıştır. 120 ve 200 °C/dk'lık ısıtma hızları da sertlik değerlerine 1300 °C'de sinterlenen numuneler dikkate alındığında etki göstermemiş olsa da, 1250 °C'de sinterlenen 1.14 ve 1.15 kodlu numunelerde, ısıtma hızı artıkcı sertlik değerleri yükselmiştir. Kırılma tokluğu ise her iki sinterleme sıcaklığında da belirgin bir değişiklik göstermemiştir. Daha düşük ısıtma hızlarında ise (50 ve 100 °C/dk) yavaş ısıtılan numunelerde ise daha yüksek sertlik ve kırılma tokluğu gözlenmiştir.

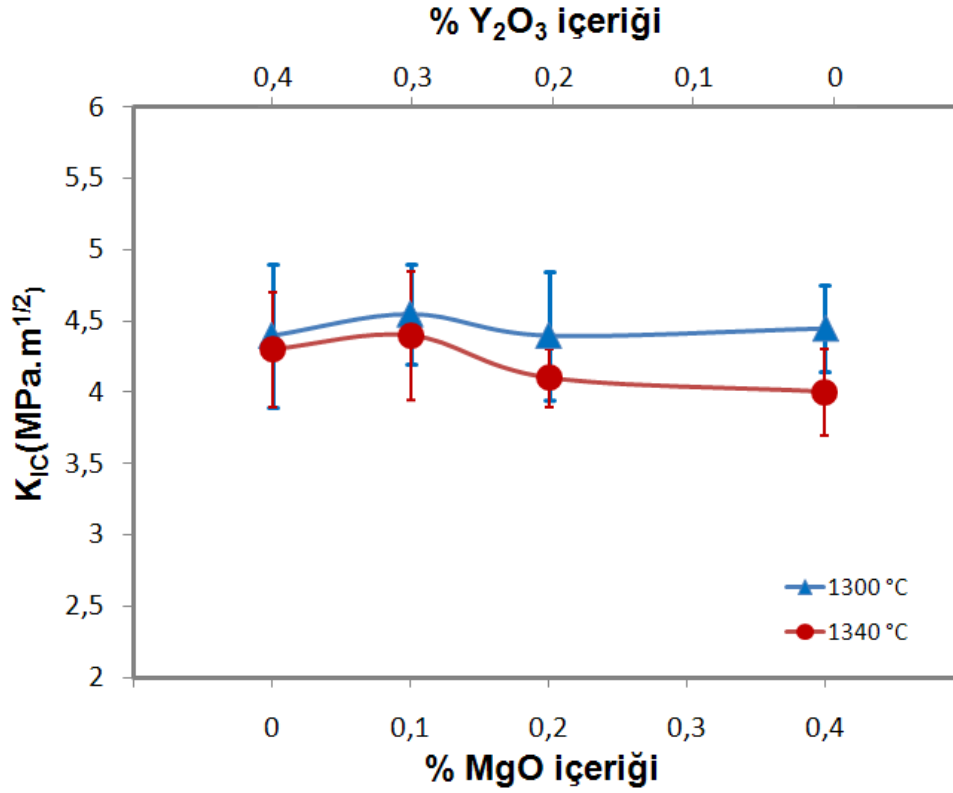


Şekil 4.5 : 1300 °C’de 5 dakika süre ile 80 MPa basınçta spark plazma sinterlenen numunelerin % MgO içeriği ile sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinin değişimi.

Y_2O_3 ilaveli numuneler aynı miktarda MgO içeren numuneler ile kıyaslandığında benzer sertlik değerleri gösterirken, itriya ilavesinin kırılma tokluğuna daha büyük pozitif etkisi olduğu görülmüştür. Yapıya MgO ve Y_2O_3 ’in aynı oranda (ağırlıkça % 0,2) ve birlikte katılması sertlik değerinin 20,5 GPa değerine kadar çıkmasını sağlamıştır. Katyonik oran % 0,4 değerinde tutularak yapılan Y_2O_3 ve/veya MgO ilaveli numunelerde kırılma tokluğu değerleri ile sertlik değerleri örtüşmüş, kırılma tokluğu değerleri, artan sertlik ile azalmıştır. En yüksek kırılma tokluğu değeri % 0,1 MgO ve % 0,3 Y_2O_3 içeren ve 1300 °C’de 80 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen numunede elde edilmiştir. Düşük yoğunluğa sahip numunede yüksek kırılma tokluğu değerine ulaşılması, Chakravarty ve arkadaşlarının da ileri sürdüğü gibi, yapıda bulunan nanoporların, çatlak uçlarında stres yoğunluğunu azaltarak çatlakların ilerlemesini engellemesi ile açıklanabilir [84]. Ayrıca homojen mikroyapıya sahip numuneler, daha yüksek kırılma tokluğu değerleri göstermektedirler.



Şekil 4.6 : 1300 ve 1340 °C’de 80 MPa basınçta 5 dakika sinterlenen numunelerin sertlik değerlerinin % MgO ve % Y₂O₃ içeriği ile değişimi.



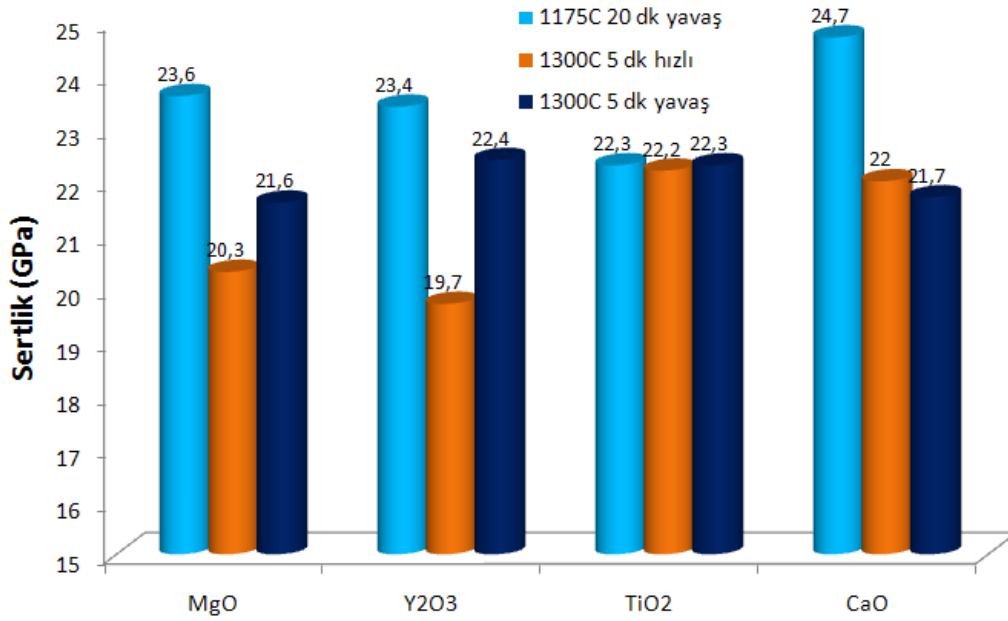
Şekil 4.7 : 1300 ve 1340 °C’de 80 MPa basınçta 5 dakika sinterlenen numunelerin kırılma tokluğu değerlerinin % MgO ve % Y₂O₃ içeriği ile değişimi.

Çizelge 4.4 : Taimei Chemicals'dan temin edilen TM-DAR marka tozların SPS ile sinterlemesi ile elde edilen numunelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri

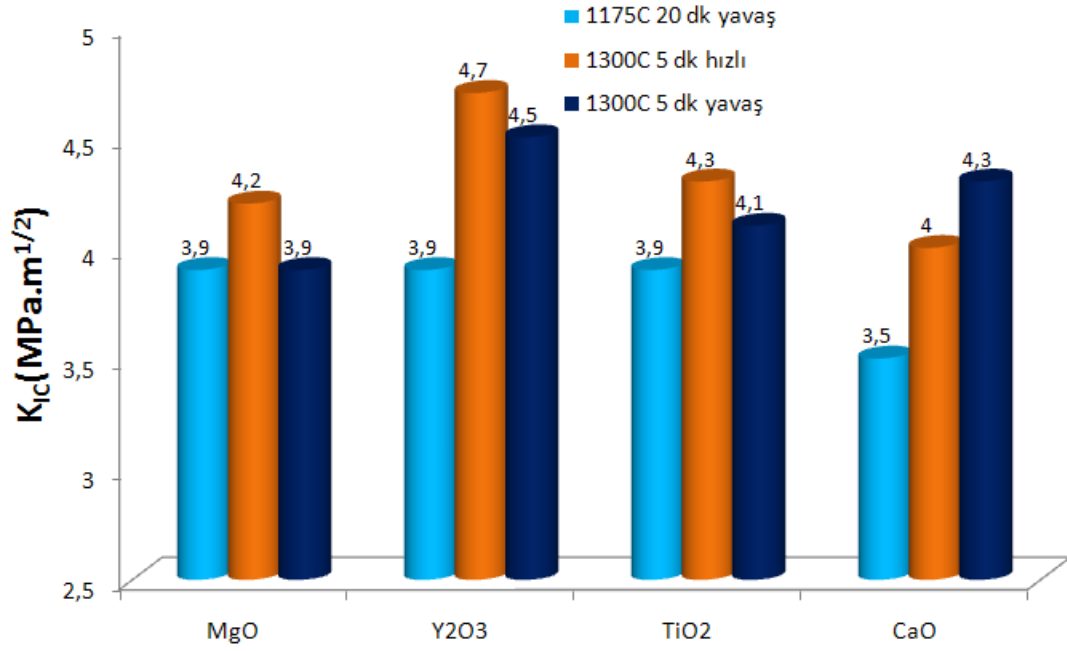
Numune Kodu	Numune İçeriği	Sertlik (GPa)	K _{1c} (MPa.m ^{1/2})
2.1	Katkısız Al ₂ O ₃	15,8 ± 0,5	4,9 ± 0,4
2.2	Katkısız Al ₂ O ₃	17,0 ± 0,7	4,5 ± 0,3
2.3	Katkısız Al ₂ O ₃	22,5 ± 0,5	3,7 ± 0,3
2.4	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO	22,5 ± 0,4	3,8 ± 0,3
2.5	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO	20,3 ± 0,5	4,2 ± 0,4
2.6	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO [deney alümina kağıt kullanılarak yapılmıştır]	23,1 ± 0,3	4,0 ± 0,4
2.7	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO	23,3 ± 0,2	3,9 ± 0,2
2.8	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO	23,6 ± 0,6	3,9 ± 0,4
2.9	Al ₂ O ₃ + 150 ppm Y ₂ O ₃	23,4 ± 0,6	3,9 ± 0,2
2.10	Al ₂ O ₃ + 150 ppm Y ₂ O ₃	19,7 ± 0,4	4,7 ± 0,5
2.11	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO 3cm çaplı 4,2 gram	21,6 ± 0,9	3,8 ± 0,4
2.12	Al ₂ O ₃ + 150 ppm Y ₂ O ₃ 3cm çaplı 4,2 gram	19,4 ± 0,5	4,5 ± 0,3
2.13	Al ₂ O ₃ + 150 ppm Y ₂ O ₃ KADEMELİ SİNTERLEME	23,0 ± 0,9	4,2 ± 0,2
2.14	Al ₂ O ₃ + 150 ppm Y ₂ O ₃	22,4 ± 0,5	4,5 ± 0,3
2.15	Al ₂ O ₃ + 150 ppm TiO ₂	22,2 ± 0,8	4,3 ± 0,2
2.16	Al ₂ O ₃ + 150 ppm CaO	22,0 ± 1,0	4,0 ± 0,3
2.17	Al ₂ O ₃ + 150 ppm TiO ₂	22,3 ± 0,7	3,9 ± 0,3
2.18	Al ₂ O ₃ + 150 ppm TiO ₂	22,3 ± 1,0	4,1 ± 0,1
2.19	Al ₂ O ₃ + 150 ppm CaO	21,7 ± 0,6	4,3 ± 0,2
2.20	Al ₂ O ₃ + 150 ppm CaO	24,7 ± 0,3	3,5 ± 0,1
2.21	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO	21,6 ± 0,2	3,9 ± 0,2
2.22	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO + 150 ppm Y ₂ O ₃	20,2 ± 0,3	4,5 ± 0,2
2.23	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO + 150 ppm Y ₂ O ₃	23,4 ± 0,2	3,6 ± 0,1
2.24	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO + 150 ppm Y ₂ O ₃	22,2 ± 0,3	4,2 ± 0,3
2.25	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO + 150 ppm TiO ₂	21,4 ± 0,4	4,0 ± 0,4
2.26	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO + 150 ppm CaO	22,4 ± 0,4	3,6 ± 0,1
2.27	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO + 150 ppm TiO ₂	20,3 ± 0,8	4,4 ± 0,2
2.28	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO + 150 ppm CaO	24,2 ± 0,3	3,3 ± 0,1
2.29	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO + 150 ppm CaO	21,4 ± 0,4	4,4 ± 0,4
2.30	Al ₂ O ₃ + 150 ppm MgO + 150 ppm TiO ₂	23,2 ± 0,3	3,4 ± 0,1

Ölçümler sonucu elde edilen sertlik değerleri 15,8 ile 24,7 GPa arasında değişim gösterirken, kırılma tokluğu 3,3 ile 4,9 MPa.m^{1/2} değerleri arasında değişmiştir.

Katkısız alümina numunelerinin sertlik değeri 1300 °C’de 5 dakika süre ile hızlı sinterlenen numunelerde oldukça düşük iken, 80 MPa basınç altında 1175 °C’de 20 dakika süre ile sinterlenen katkısız alüminanın sertlik değeri 22,5 GPa değerine ulaşmıştır. Özellikle 100 °C/dk’lık ısıtma hızı kullanılarak 1300 °C’de 5 dakika süre ile sinterlenen numunelerde yapıya eklenen dopantlar, alüminaların sertlik değerlerinin oldukça artmasına neden olmuştur. Yapıya 150 ppm MgO ilavesi ile alümina numunelerinin sertlik değerleri 20,3 GPa ile 23,6 GPa arasında değişim gösterirken, kırılma tokluğu değerlerinin 3,8 ile 4,2 MPa.m^{1/2} arasında olduğu görülmüştür.



Şekil 4.8 : Tekli dopant içeren alümina numunelerinin farklı ısıtma rejimleri ile SPS sinterlenmesi sonucu elde edilen sertlik değerleri.

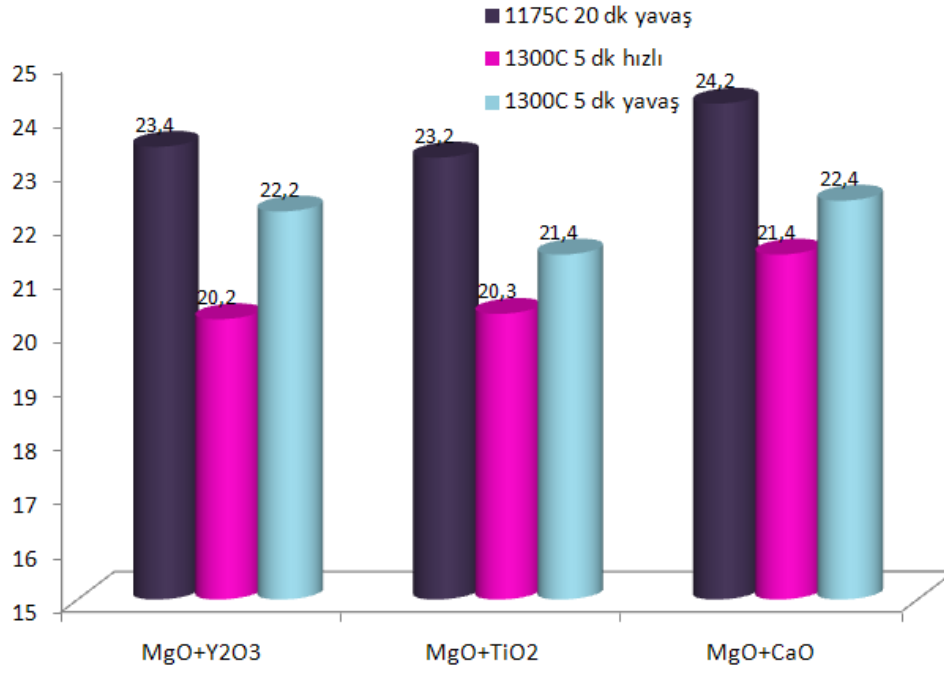


Şekil 4.9 : Tekli dopant içeren alümina numunelerinin farklı ısıtma rejimleri ile spark plazma sinterlenmesi sonucu elde edilen kırılma tokluğu değerleri

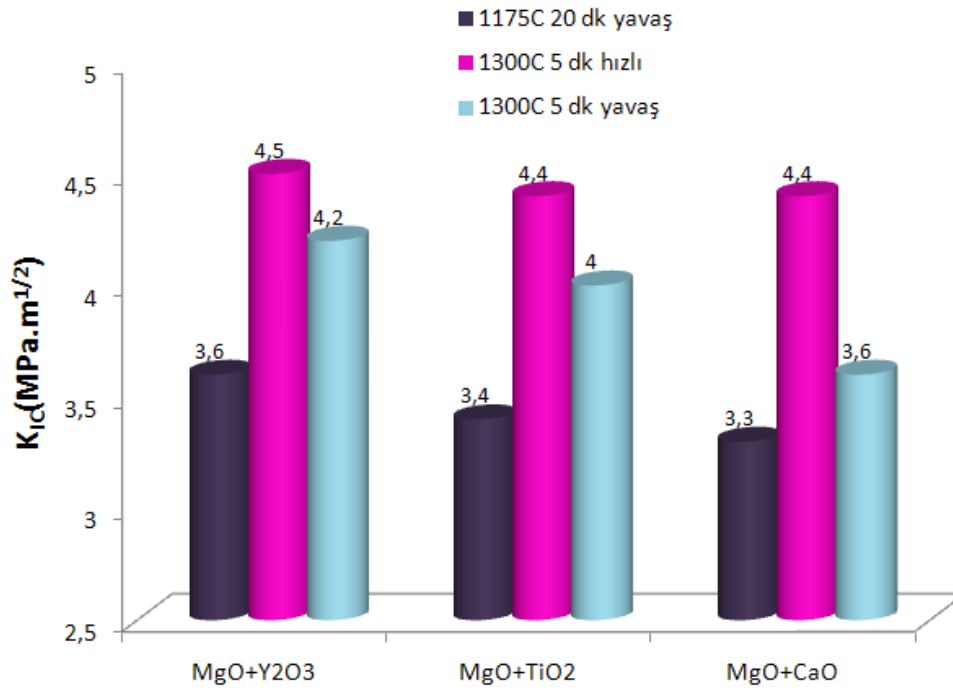
Tekli dopant içeren alümina numunelerin 1175 °C’de 20 dakika süre ile sinterlenmesi ile 1300 °C’de hem hızlı hem de yavaş ısıtma rejimi uygulanan numunelere kıyasla daha yüksek sertlik değerlerine rastlanmıştır. En yüksek sertlik değeri $24,7 \pm 0,3$ GPa ile 150 ppm CaO içeren numunede elde edilmiştir. Sinterleme sıcaklığının 1300 °C’ye çıkarılması ve sinterleme süresinin 5 dakikaya indirilmesi sonucu genellikle sertlik değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. 150 ppm TiO₂ katkılı alüminada proses parametrelerinin değişimi numunenin sertlik değerine etki etmemiştir. Elde edilen bu sonuçların numunelerin mikroyapı özellikleri ile doğrudan ilgili olduğu düşünülmektedir. 1175 °C’lik spark plazma sinterleme sıcaklığı kullanılan numunelerde sonuç ürün tane boyutu küçük kalmış, bunun neticesinde yüksek sertliğe sahip malzemeler üretilmiştir.

Numunelerin sertlik ve kırılma tokluğu değerleri birbirleri ile ters paralellik göstermiş, tekli dopant içeren numuneler dikkate alındığında biri artarken diğeri azalmıştır. Hesaplanan kırılma tokluğu değerlerine göre en yüksek sertlik değerine ulaşılan 2.20 kodlu numunenin en düşük kırılma tokluğu değerine sahip olduğu görülmüştür. En yüksek kırılma tokluğu değeri $4,7 \text{ MPa.m}^{1/2}$ değeri ile 100 °C/dk’lık

ısıtma hızı kullanılarak 1300 °C’de 80 MPa basınç altında vakum atmosferinde 5 dakika süre ile sinterlenen ve 150 ppm Y_2O_3 içeren numuneye aittir.



Şekil 4.10 : Çift dopant içeren alümina numunelerinin farklı ısıtma rejimleri ile spark plazma sinterlenmesi sonucu elde edilen sertlik değerleri.

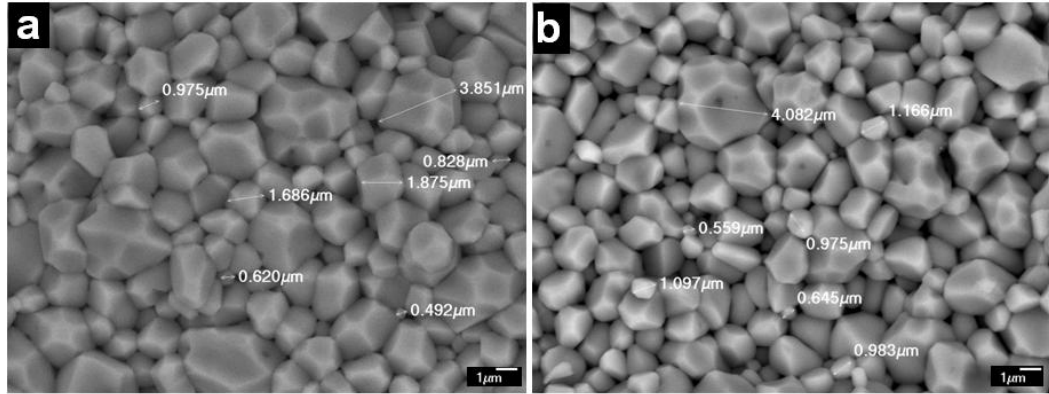


Şekil 4.11 : Çoklu dopant içeren alümina numunelerinin farklı ısıtma rejimlerinde sinterlenmesi sonucu elde edilen kırılma tokluğu değerleri.

İkili dopant içeren numunelerde de kırılma tokluğu ve sertlik değerleri ters paralellik göstermiştir. En yüksek sertlik değeri 24,2 GPa ile 1175 °C’de 20 dakika süre ile sinterlenen 2.28 kodlu içeriğinde 150 ppm MgO ve 150 ppm CaO bulunan numunenin olmuştur. Hem tekli, hem de ikili numunelerde yapıya 150 ppm CaO ilavesinin diğer dopantlara kıyasla sertliği belirgin bir şekilde artırırken kırılma tokluğunu düşürdüğü gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, yapısında CaO içeren numuneler mikroyapılarında uzamış taneler içermektedir. Bu tip tanelerin, numunelerin sertliğini artırıcı rol oynadığı düşünülmektedir.

1175 °C’de 20 dakika süre ile sinterlenen ve 8 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılan numunelerde yüksek sertlik düşük kırılma tokluğu değerleri gözlenmiş, 1300 °C’de 5 dakika süre ile 100 °C/dk’lık ısıtma hızı ile ısıtılarak spark plazma sinterlenen numunelerde ise düşük sertlik değerleri, yüksek kırılma tokluğu görülmüştür.

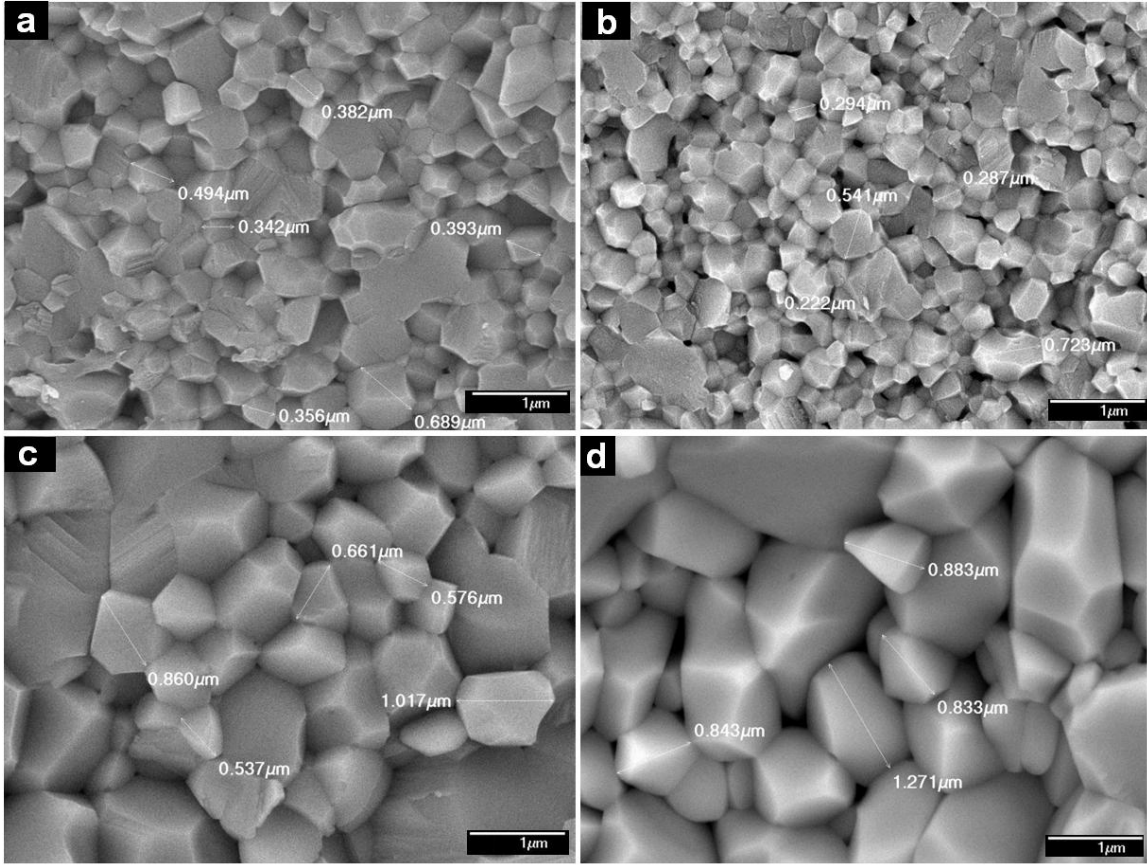
4.3 SEM Görüntülerinin İrdelenmesi



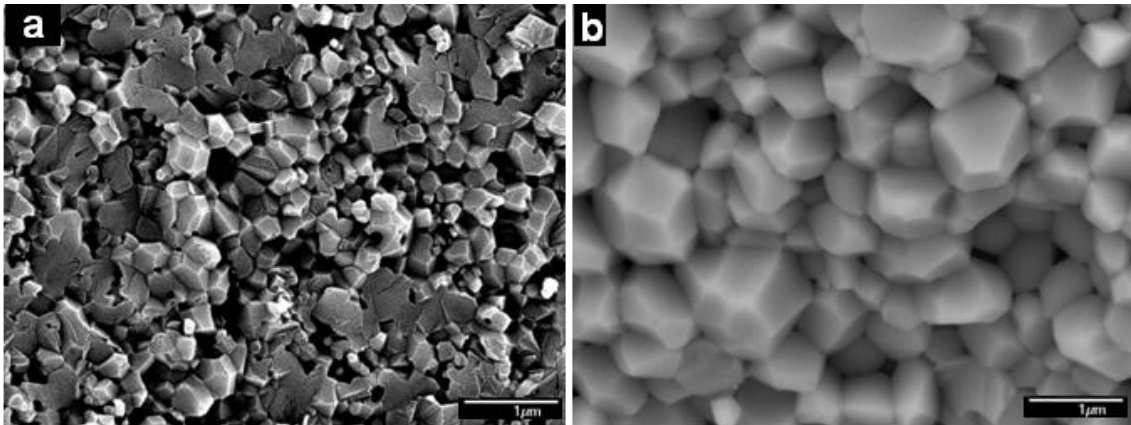
Şekil 4.12 : Spark plazma sinterleme yöntemi ile sinterlenen katkısız alüminaya ait kırık yüzey SEM görüntüsü (X 5000) a. (1.1) 1300 °C’de 80 MPa basınçta 5 dakika süre ile sinterlenen numune b. (1.2) 1200 °C’de 90 MPa basınçta 5 dakika süre ile sinterlenen numune

SPS yöntemi ile elde edilen Al_2O_3 numunelerin tane boyutlarının incelenebilmesi için kırık yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiştir. Elde edilen görüntüler Şekil 4.12 ve 4.13’de gösterilmiştir. Şekil 4.12 ve 4.13’den, sinterleme sıcaklığı ile tane büyümesi sonucu tane boyutunun arttığı açıkça görülmektedir. Ayrıca, sıcaklığın artışı ile difüzyonun kolaylaşmasına bağlı olarak da yapıdaki boşluk miktarının azaldığı görülmektedir. Artan sinterleme süresi de, tanenin

büyümesine neden olmaktadır. Yapıya katılan ağırlıkça % 0,1 MgO ise, aşırı tane büyümesini engellemiş ve tane boyutunun küçük kalmasında etkili olmuştur.



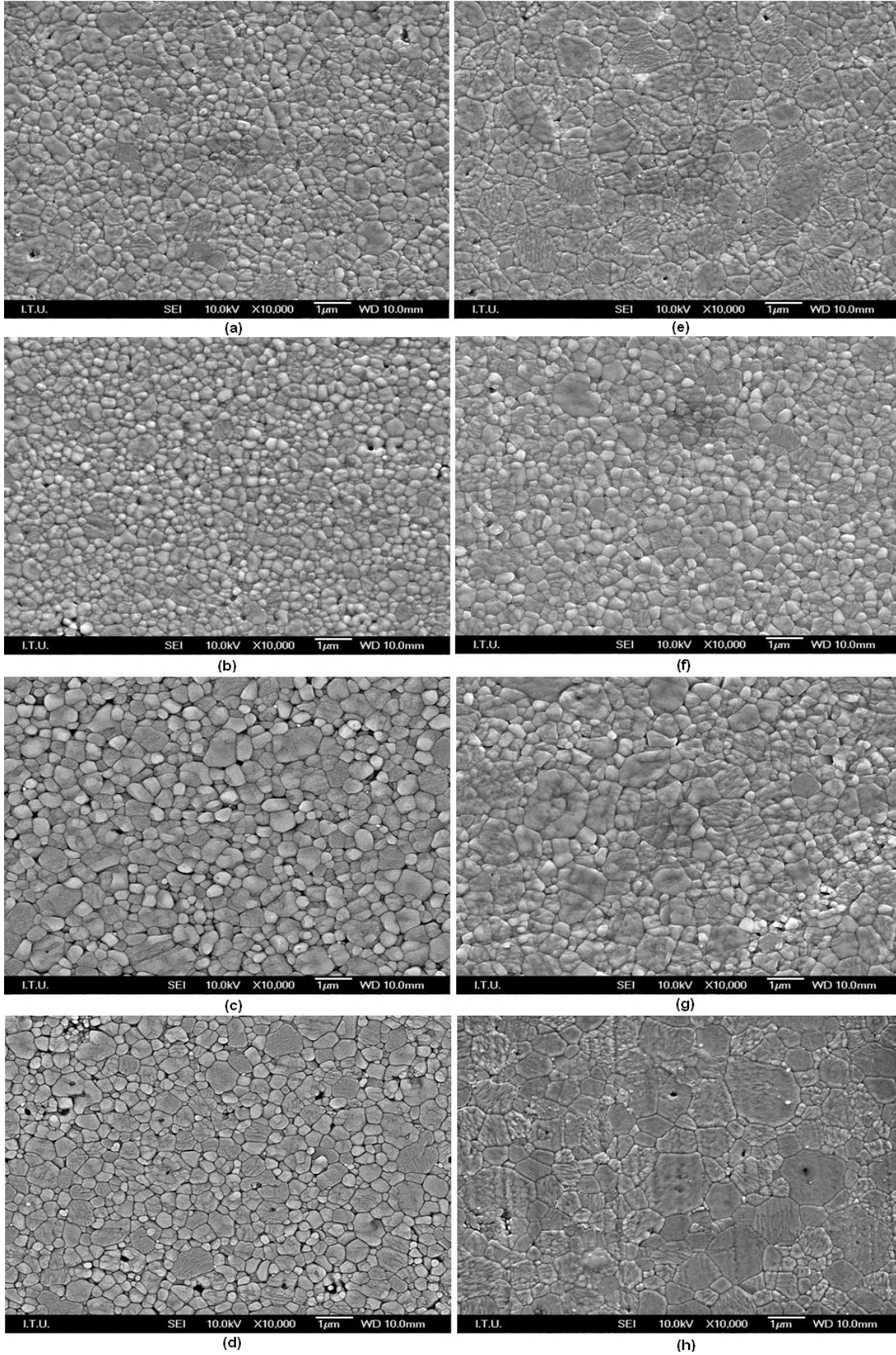
Şekil 4.13 : SPS yöntemi ile sinterlenen % 0,1 MgO içeren alüminaya ait kırık yüzey SEM görüntüsü (X 20000) a.1200 °C’de 5 dakika b.1200 °C’de 7 dakika c. 1300 °C’de 3 dakika d.1300 °C’de 5 dakika ile sinterlenen numune.



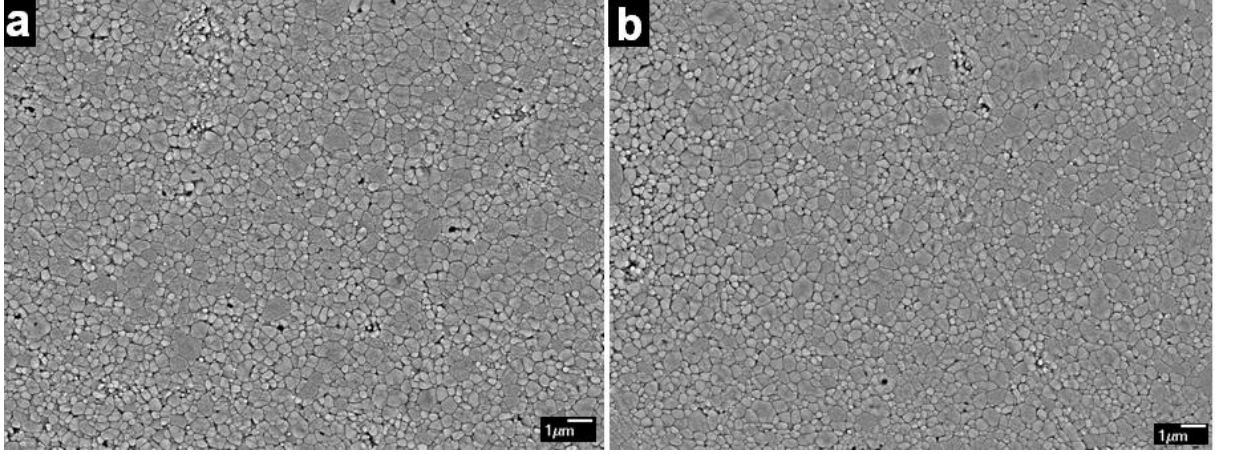
Şekil 4.14 : SPS yöntemi ile 1250 °C’de 80 MPa basınçta 5 dakika sinterlenen % 0,1 MgO içeren alüminaya ait kırık yüzey SEM görüntüsü (X 20000) a. 200 °C/dk’lık ısıtma hızı ile ısıtılan b. 120 °C/dk’lık ısıtma hızı ile ısıtılan numune.

Şekil 4.14’de 1250 °C’de 80 MPa basınçta 5 dakika sinterlenen % 0,1 MgO içeren alüminanın iki farklı ısıtma rejimi uygulandığı takdirde gösterdikleri mikroyapı değişiklikleri incelenmiştir. Isıtma hızının 200 °C/dk değerinden 120°C/dk’ya indirilmesi daha büyük tane boyutlu son ürün eldesine sebep olmuştur.

Şekil 4.15 ise 1100 °C’de 1 saat süre ile termal dağlama gerçekleştirilmiş seramiklerin mikroyapı görüntülerini göstermektedir. Alüminaya Y₂O₃ doplanması, iki tipte mikroyapının oluşmasına neden olmaktadır: küçük tanelerde, itriyumun sadece tane sınırlarında segregasyonu görülürken, kaba taneli ürünlerde itriyumca zengin ikincil faz tanecikler arasında çöker [81,85,86]. Bu çalışmada, başlangıç toz boyutu ve ürün tane boyutu küçük olduğu için herhangi bir çökelti fazı tespit edilememiştir. Ağırlıkça % 0,1 MgO ve % 0,3 Y₂O₃ ilavesi son derece homojen bir mikroyapı elde edilmesini mümkün kılmıştır. Sinterleme sıcaklığının artışı, sonuç üründeki tanelerin büyümesine neden olmaktadır. Her iki sinterleme sıcaklığında da, en küçük taneli ürün % 0,1 MgO ve % 0,3 Y₂O₃ doplanmış alüminada görülmektedir.

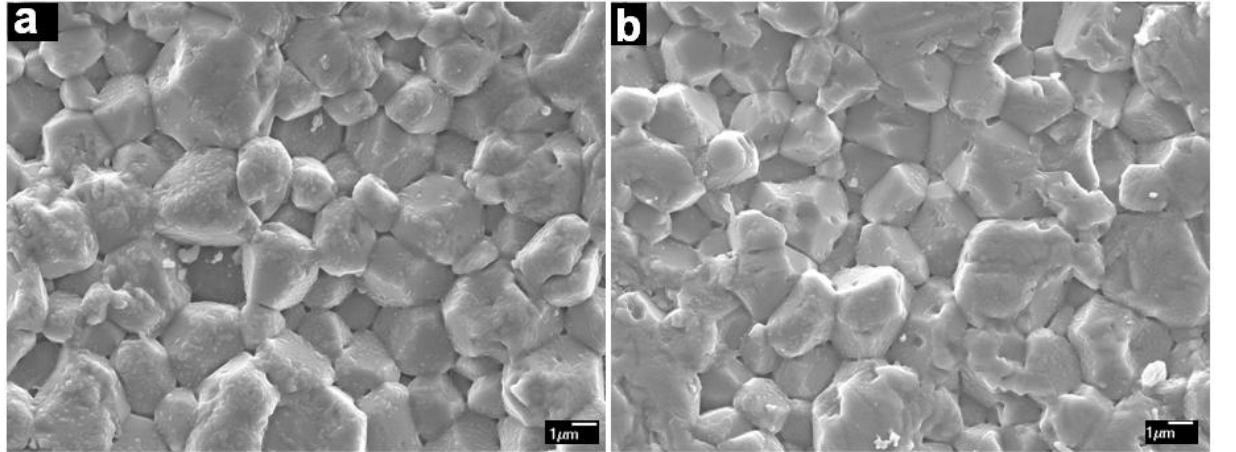


Şekil 4.15 : Farklı sıcaklıklarda SPS ile sinterlenmiş alüminaların dağlanmış mikro yapı fotoğrafları 1300 °C: a. % 0,4Y₂O₃ b. % 0,1MgO + % 0,3Y₂O₃ c. % 0,2MgO + % 0,2 Y₂O₃ d. % 0,4 MgO 1340 °C: e. % 0,4 Y₂O₃ f. % 0,1 MgO + % 0,3 Y₂O₃ g. % 0,2 MgO + %0,2 Y₂O₃ h. %0,4 MgO.



Şekil 4.16 : % 0,5 MgO içeren a. (1.24) 100 °C/dk ile b. (1.25) 50 °C/dk ile ısıtılarak 1300 °C’de 5 dakika süre ile 80 MPa basınç altında SPS ile sinterlenen numunelere ait dağlanmış yüzey görüntüsü (X5000).

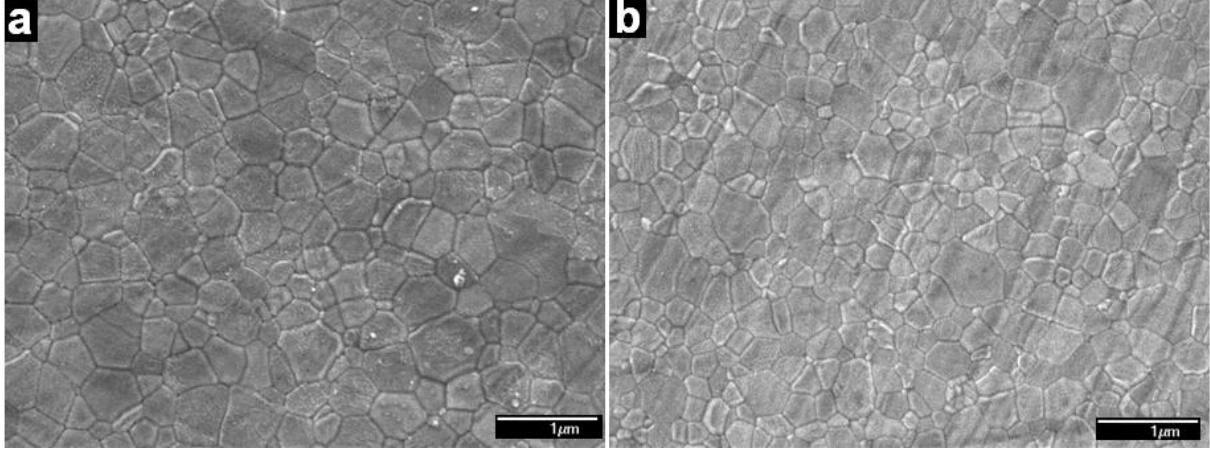
Şekil 4. 16’de Inframat Advanced Materials marka tozun SPS ile iki farklı ısıtma hızı uygulanarak 1300 °C’de 80 MPa basınçta 5 dakika süre ile sinterlenen numunelere ait mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Yavaş ısıtma hızının yapıdaki por miktarını belirgin bir şekilde azalttığı gözlemlenirken, tane boyutları arasında net bir farklılık görülmemiştir.



Şekil 4.17 : TM-DAR tozlarından hareketle 100 °C/dk’lık ısıtma hızı ile 80 MPa basınç altında 1300 °C’de 5 dakika süre ile SPS kullanılarak sinterlenen a. katkısız b. 150 ppm MgO içeren alümina numunelere ait dağlanmış yüzey görüntüsü (X5000).

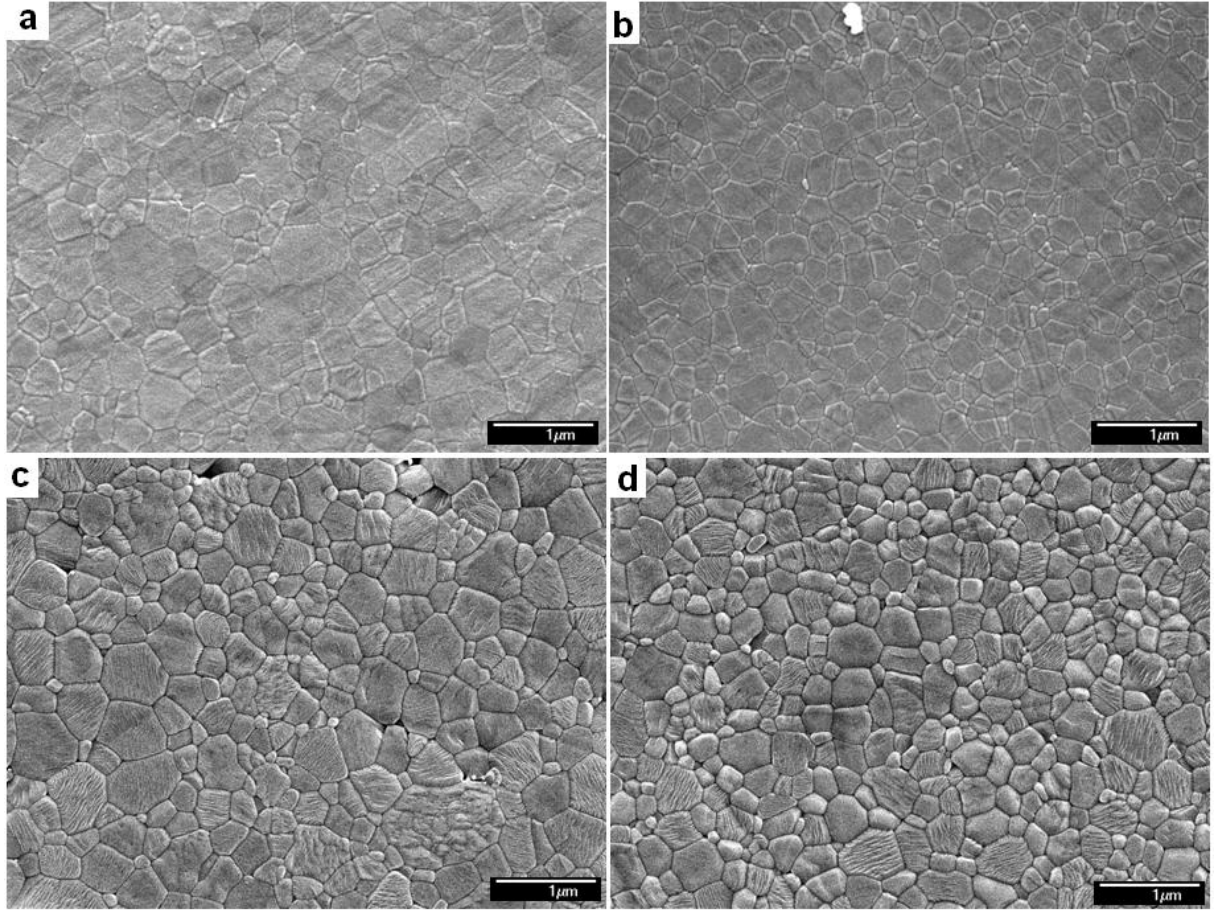
Şekil 4.17 Taimei Chemicals şirketinden temin edilen TM-DAR marka tozlardan hareketle 100 °C/dk’lık ısıtma hızı ile 80 MPa basınç altında 1300 °C’de 5 dakika süre ile SPS sistemi ile sinterlenen katkısız ve 150 ppm MgO ihtiva eden alümina

numunelerin mikroyapılarına aittir. MgO ilavesinin çok belirgin olmasa da tanelerin küçülmesine neden olduğu gözlemlenmiştir. Belirtilen sıcaklıkta taneler aşırı büyüme göstermiş ve 5 μm gibi yüksek boyutlara ulaşılmıştır. Bu numunelerde ışık geçirgenliği görülmemesinin nedeni, mikroyapılarda görülen büyük tane boyutları olduğu düşünülmektedir.



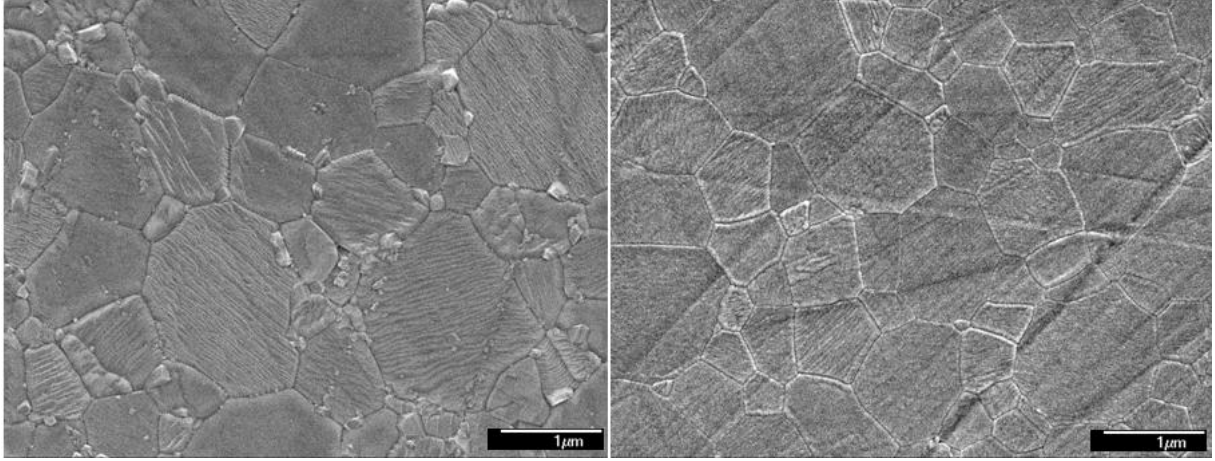
Şekil 4.18 : 1150 °C’de 80 MPa basınç altında 20 dakika süre ile çok yavaş ısıtma hızlarında (8 °C/dk) ısıtılarak gerçekleştirilen SPS deneylerine ait a. katkısız b. 150 ppm MgO içeren alümina numunelere ait dağlanmış yüzey görüntüsü (X20000).

Şekil 4.18’de ise 8 °C/dk gibi düşük ısıtma hızı kullanılarak ısıtılan ve 1150 °C’de 80 MPa basınç altında 20 dakika boyunca sinterlenen alüminaya 150 ppm MgO ilave edildiği takdirde mikroyapının değişimi incelenmiştir. MgO ilavesi, daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi, bu deney şartlarında da, daha küçük taneli mikroyapıya sahip seramiklerin elde edilmesini sağlamıştır. Ayrıca Şekil 4.13 ile 14 kıyaslandığında, hızlı ısıtılan (100 °C/dk) ve 1300 °C’de 5 dakika süre ile sinterlenen numunelerin tane boyutlarının, yavaş ısıtılan (8 °C/dk) ve 1150 °C’de 20 dakika süre ile sinterlenen numunelerin tane boyutlarının 10 katı gibi büyüklüklere ulaştığı görülmektedir. Sonuçlar Kim ve arkadaşlarının elde ettiği sonuçlar ile paraleldir [68-70]. Grup, hızlı ısıtma için gerekli yüksek DC akımının, partikül yüzeyleri arasında oluşan yüksek sıcaklık plazmasından dolayı hata oluşumunu artırdığını ve deformasyon tetikli hataların dinamik tane büyümesini artırdığını öne sürmektedir. Ayrıca, düşük ısıtma hızının tozu homojenize ettiğini, böylece daha homojen ve daha küçük boyutlu taneli mikroyapıların oluştuğunu bildirmişlerdir [70].

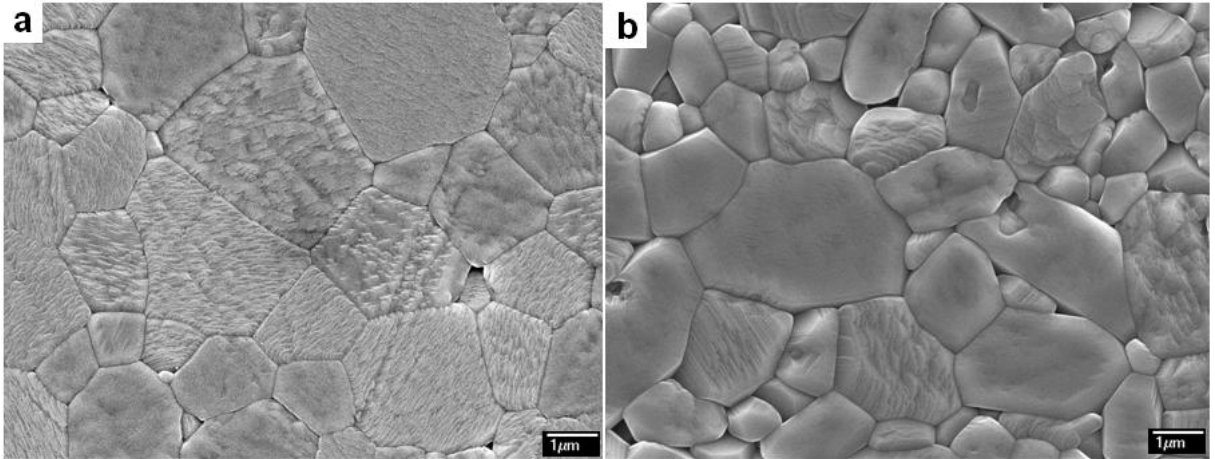


Şekil 4.19 : 1175 °C’de 80 MPa basınç altında 20 dakika süre ile çok yavaş ısıtma hızlarında (8 °C/dk) ısıtılarak gerçekleştirilen SPS deneylerine ait 150 ppm a. MgO (2.8) b. Y₂O₃ (2.9) c. TiO₂ (2.17) d. CaO (2.20) içeren alümina numunelere ait dağlanmış yüzey görüntüsü (X20000).

8 °C/dk’lık ısıtma hızı ile ısıtılarak 1175 °C’de 20 dakika süre ile 80 MPa basınç altında vakum atmosferinde sinterlenen ve tekli dopant içeren numunelerin dağlanmış yüzey mikroyapıları Şekil 4.19’de verilmiştir. 150 ppm Y₂O₃ içeren alümina numunede en küçük taneli mikroyapı görülmektedir. Belirtilen ısıtma rejimi ile spark plazma sinterlenen tüm numunelerde homojen mikroyapılar elde edilmiş ve taneler oldukça küçük kalmıştır. Özellikle 150 ppm MgO ve 150 ppm Y₂O₃ ihtiva eden numunelerde oldukça boşluksuz bir mikroyapı elde edilmiştir. 470 nm dalga boyunda % 66,6 ışık geçirgenliğine sahip 1175 °C’de 20 dakika süre ile 820 MPa basınça altında spark plazma sinterlenen numuneye ait mikroyapı Şekil 4.18/a’da verilmiştir. Mikroyapıda da görülen oldukça küçük taneler ve porsuz yapı, ışık geçirgenliğini beraberinde getirmiştir.

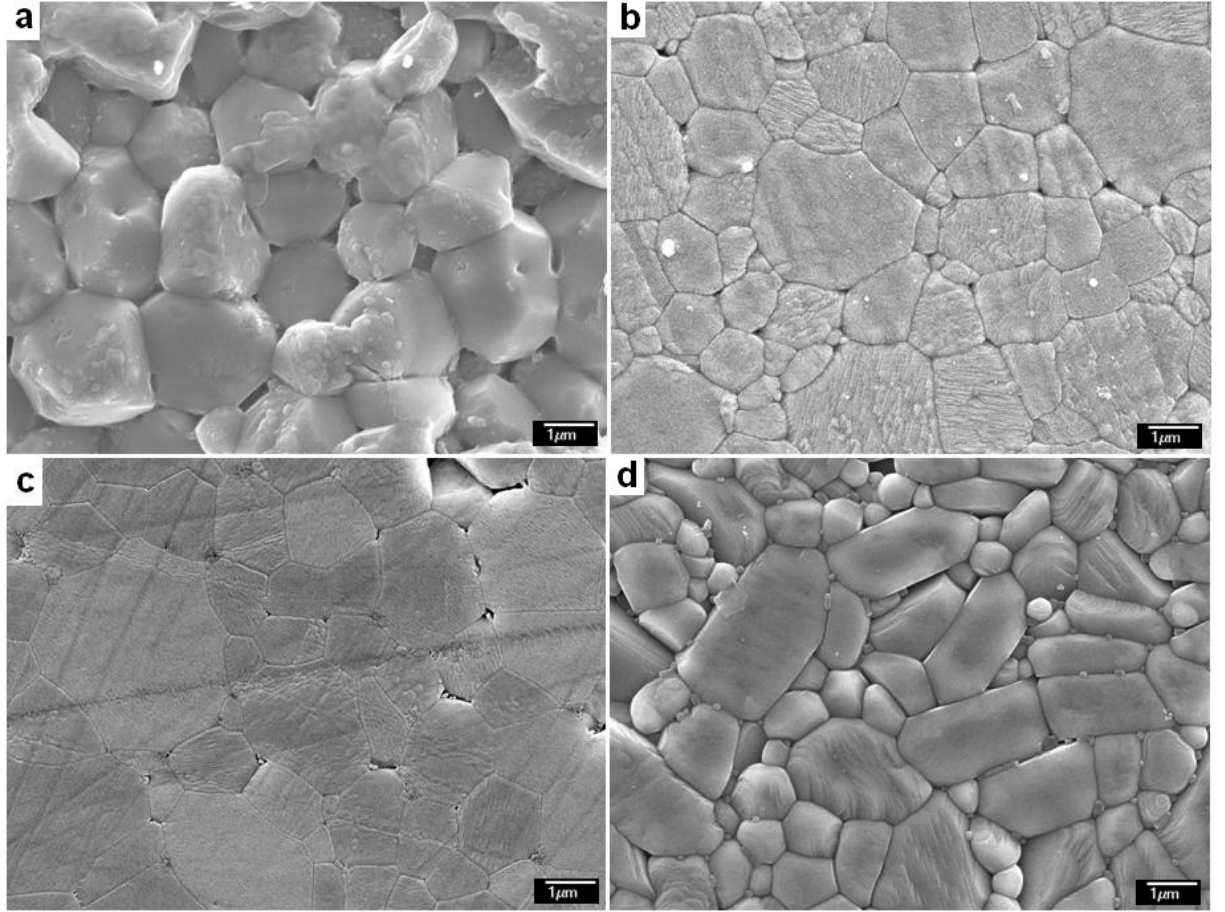


Şekil 4.20 : 1300 °C’de 80 MPa basınç altında 5 dakika süre ile çok yavaş ısıtma hızlarında (8 °C/dk) ısıtılarak gerçekleştirilen SPS deneylerine ait 150 ppm a. MgO (2.21) b. Y₂O₃ (2.14) içeren alümina numunelere ait dağlanmış yüzey görüntüsü (X20000).



Şekil 4.21: 1300 °C’de 80 MPa basınç altında 5 dakika süre ile çok yavaş ısıtma hızlarında (8 °C/dk) ısıtılarak gerçekleştirilen SPS deneylerine ait 150 ppm a. TiO₂ (2. 18) b. CaO (2.19) içeren alümina numunelere ait dağlanmış yüzey görüntüsü (X10000).

Isıtma hızı aynı tutularak 1300 °C’de 5 dakika sinterlenen numunelerde, 1175 °C 20 dakika sinterlenen numunelere kıyasla çok daha büyük taneler gözlemlenmiştir. 150 ppm MgO içeren 2.21 kodlu numunede oldukça heterojen bir yapı elde edilmiştir. Büyük tanelerin üçlü noktalarında çok küçük tanelere rastlanmıştır. Y₂O₃ içeren 2.14 kodlu alümina numunede de heterojen mikroyapı görülmüş fakat 2.21 kodlu numunede olduğu gibi küçük taneler gözlemlenmemiştir. Yapısında 150 ppm CaO içeren numunede ise uzamış taneler (elongated grains) görülmektedir.

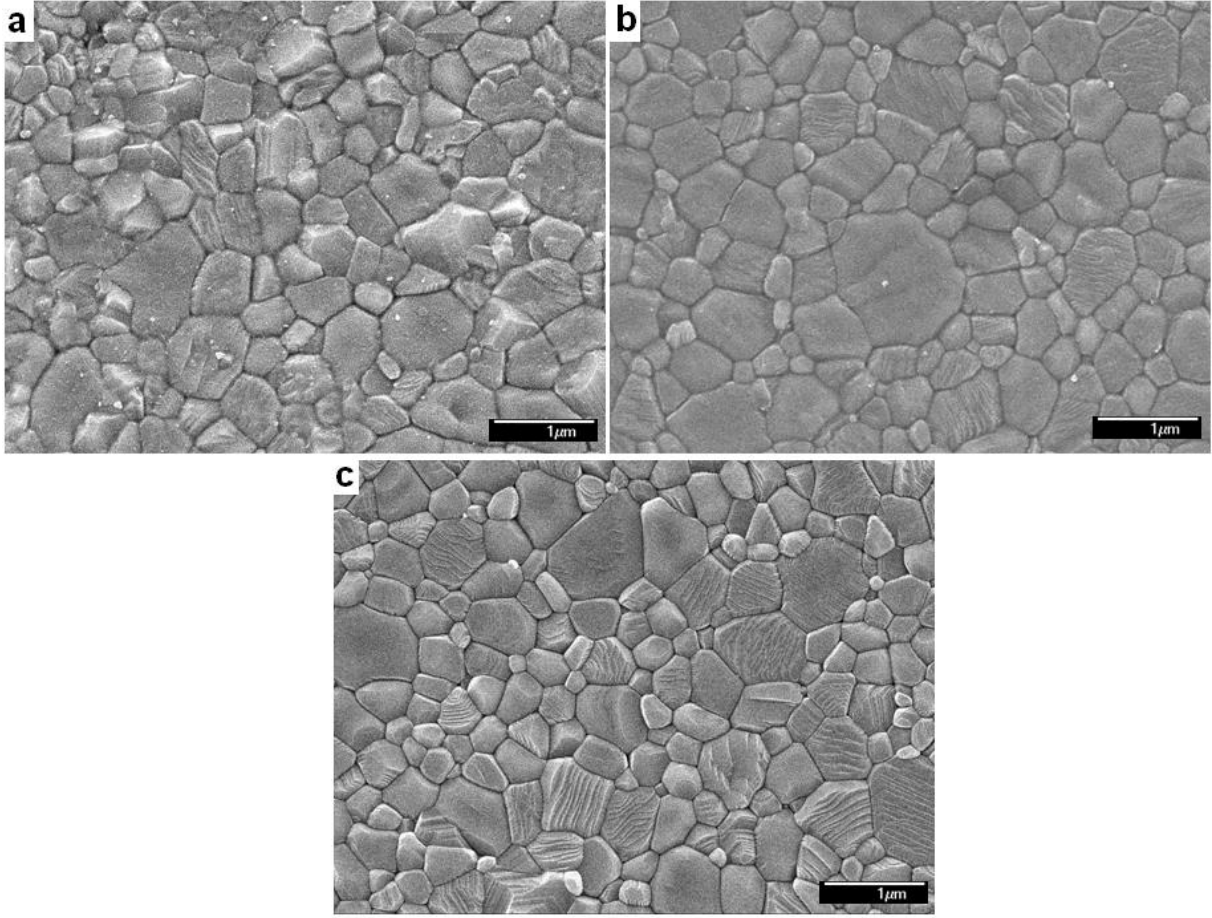


Şekil 4.22 : 1300 °C’de 80 MPa basınç altında 5 dakika süre ile hızlı ısıtma hızında (100 °C/dk) ısıtılarak gerçekleştirilen SPS deneylerine ait 150 ppm a. MgO b. Y₂O₃ (2. 10) c. TiO₂ (2.15) d. CaO (2.16) içeren alümina numunelere ait dağlanmış yüzey görüntüsü (X10000).

Hızlı ısıtma hızı kullanılarak sinterleme sıcaklığının 1300 °C’ye çıkarılması sinterleme süresinin 5 dakikaya indirilmesi ile elde edilen tekli dopant içeren alümina numunelerin mikroyapıları Şekil 4.22’de görülmektedir. Bu mikroyapılarda 1175 °C’de 20 dakika süre ile sinterlenen numunelerin mikroyapılarına göre daha büyük taneler görülmektedir. MgO içeren numunede homojen mikroyapı görülürken, TiO₂ ve Y₂O₃ içeren numuneler oldukça heterojen mikroyapılar göstermiş, CaO içeren alümina numunelerine bu ısıtma rejiminde de uzamış tanelere rastlanmıştır.

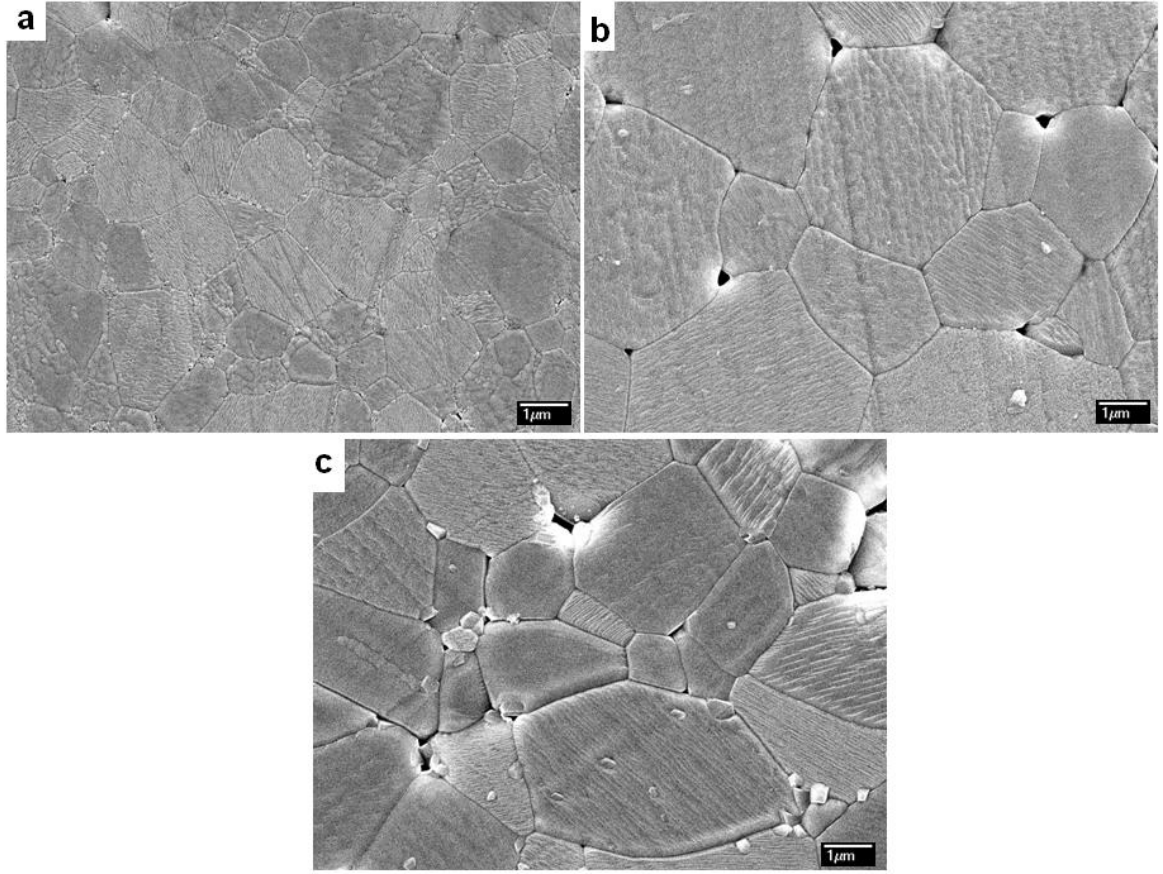
Bu numuneler, aynı sıcaklık (1300 °C) ve bekleme süresinde (5 dk), yavaş ısıtma hızı ile sinterlenen numuneler ile kıyaslandığında tane büyüklüğü açısından çok belirgin farklılıklar göstermemiştir. Fakat 1300 °C’de 5 dakika süre ile 80 MPa basınça altında sinterlenen numunelerden, 100 °C/dk’lık ısıtma hızı kullanılarak sinterlenen numuneler -özellikle 150 ppm Y₂O₃ ve 150 ppm TiO₂ içeren alümina

seramikleri-, 8 °C/dk'lık ısıtma hızı ile sinterlenen numunelere oranla daha boşluklu bir mikroyapı sergilemiştir.



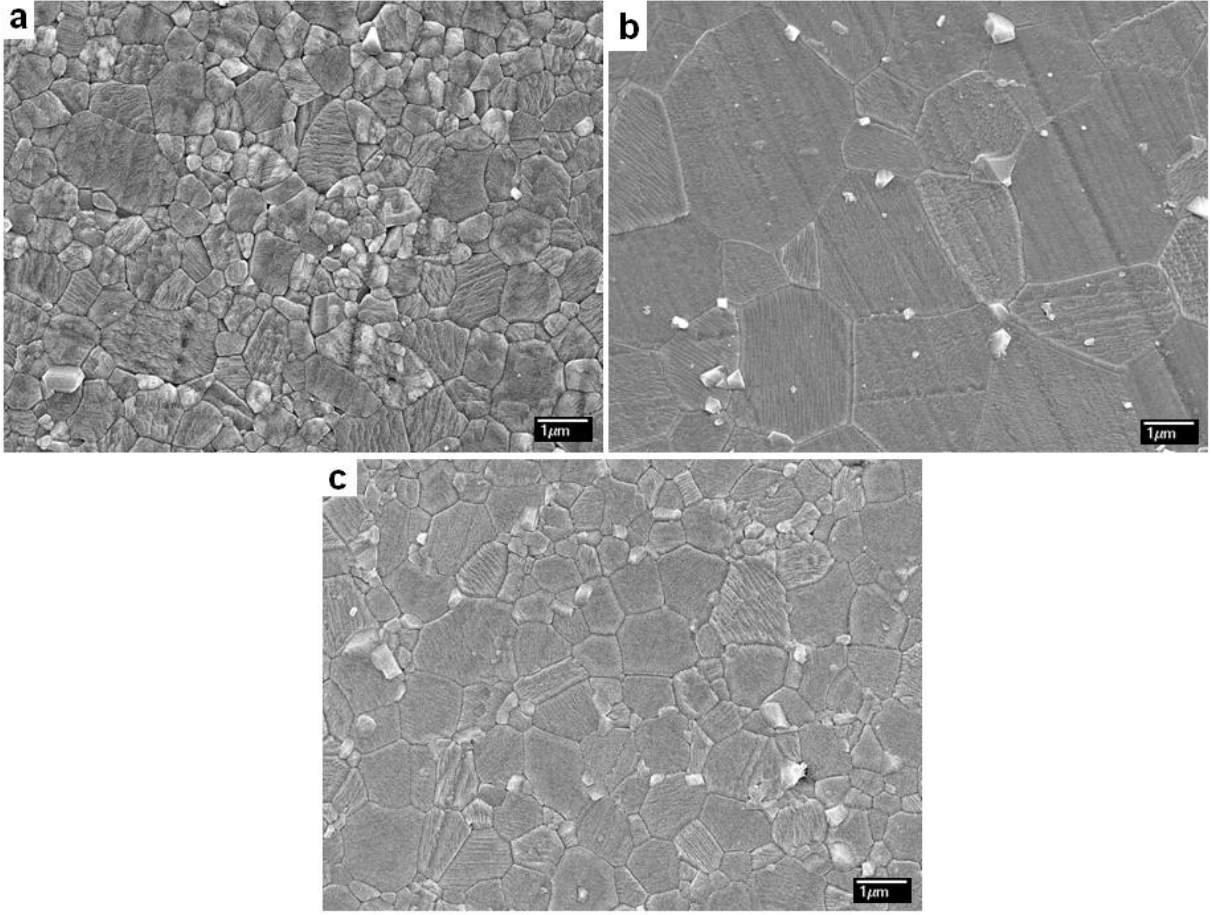
Şekil 4.23 : 1175 °C'de 80 MPa basınç altında 20 dakika süre ile çok yavaş ısıtma hızında (8 °C/dk) ısıtılarak gerçekleştirilen SPS deneylerine ait a. 150 ppm MgO ve 150 ppm Y₂O₃ (2. 23) b. 150 ppm MgO ve 150 ppm TiO₂ (2.30) c. 150 ppm MgO ve 150 ppm CaO (2.28) içeren alümina numunelere ait dağlanmış yüzey görüntüsü (X20000).

1175 °C'de 80 MPa basınç altında 20 dakika süre ile çok yavaş ısıtma hızlarında (8 °C/dk) ısıtılarak sinterlenmesi sonucu elde edilen numunelerin mikroyapı görüntüleri Şekil 4.23'de verilmiştir. Aynı proses parametrelerinde üretilen tekli dopantlı numunelere kıyasla, çift dopant içeren numunelerde daha büyük tanelere ve daha boşluksuz bir yapıya ulaşılmıştır. Yapıya 150 ppm MgO ve 150 ppm TiO₂'nin birlikte eklenmesi, sadece 150 ppm TiO₂ içeren numunedeki boşlukları ortadan kaldırmıştır. Ayrıca, tekli dopant içeren numunelerde tane büyüklüğü açısından, çift dopant içeren numunelere oranla daha homojen bir mikroyapı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.24 : 1300 °C’de 80 MPa basınç altında 5 dakika süre ile hızlı ısıtma hızlarında (100 °C/dk) ısıtılarak gerçekleştirilen SPS deneylerine ait a. 150 ppm MgO ve 150 ppm Y₂O₃ (2. 22) b. 150 ppm MgO ve 150 ppm TiO₂ (2.27) c. 150 ppm MgO ve 150 ppm CaO (2.29) içeren alümina numunelere ait dağlanmış yüzey görüntüsü (X10000)

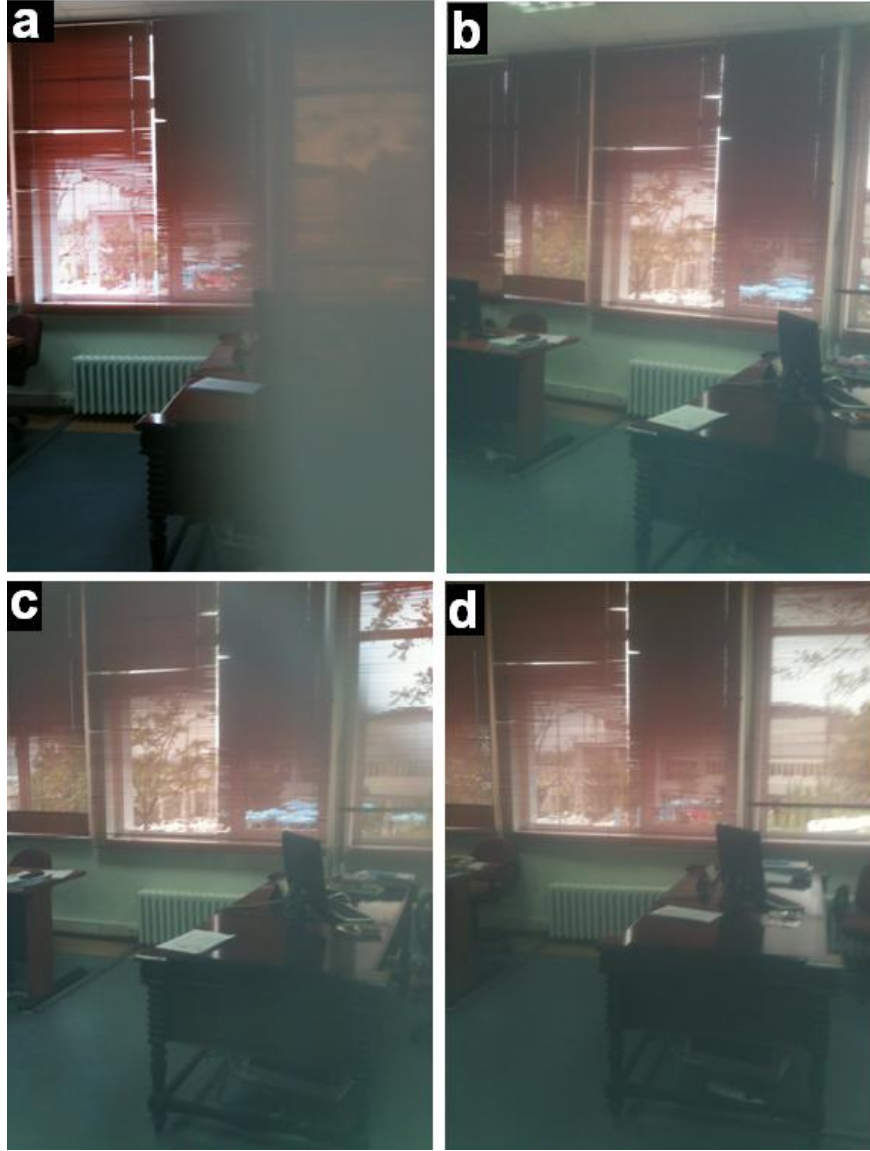
100 °C/dk’lık ısıtma hızı kullanılarak 1300 °C’de 80 MPa basınç altında vakum atmosferinde 5 dakika süre ile sinterlenen numunelerin Şekil 4.23’de verilen mikroyapılarında da görüldüğü gibi daha büyük taneler ve daha porlu bir yapı elde edilmiştir. 150 ppm MgO ve 150 ppm Y₂O₃ içeren numunede, 150 ppm MgO - 150 ppm TiO₂ ve 150 ppm MgO - 150 ppm CaO içeren numunelere göre daha boşluksuz ve daha küçük taneli mikroyapı elde edilmiştir. 150 ppm MgO ve 150 ppm TiO₂ içeren numunenin üçlü noktalarında kapanmamış porlar gözükmemektedir. 150 ppm MgO ve 150 ppm CaO içeren 100 °C/dk’lık ısıtma hızı ile 1300 °C’de 5 dakika süre ile sinterlenen numunede 0,5 µm’den 4 µm’ye kadar geniş aralıkta tane boyutuna sahip bir mikroyapı görülmüştür.



Şekil 4.25 : 1300 °C’de 80 MPa basınç altında 5 dakika süre ile çok yavaş ısıtma hızlarında (8 °C/dk) ısıtılarak gerçekleştirilen SPS deneylerine ait a. 150 ppm MgO ve 150 ppm Y₂O₃ (2.24) b. 150 ppm MgO ve 150 ppm TiO₂ (2.25) c. 150 ppm MgO ve 150 ppm CaO (2.26) içeren alümina numunelere ait dağlanmış yüzey görüntüsü (X10000)

Çok yavaş ısıtma hızında (8 °C/dk) 1300 °C’de 80 MPa basınç altında 5 dakika süre ile spark plazma sinterlenen numunelerin mikroyapıları Şekil 4.25’de gösterilmiştir. 150 ppm MgO ve 150 ppm TiO₂ içeren numunede 8 ve 100 °C/dk’lık ısıtma hızı ile aynı sıcaklık, basınç ve sürelerde sinterlenen numunelerin her iki durumda da büyük taneli son ürünler oluşturduğu gözlemlenmiştir. Fakat bu durum 150 ppm MgO + 150 ppm Y₂O₃ içeren ve 150 ppm MgO + 150 ppm CaO içeren numuneler için geçerli olmamış, daha küçük taneli mikroyapılar gözlemlenmiştir. Tüm çift dopantlı numunelerde, yavaş ısıtma hızı daha yoğun mikroyapılar elde edilmesi sonucunu doğurmuştur.

4.4 Işık Geçirgenliği Ölçüm Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi

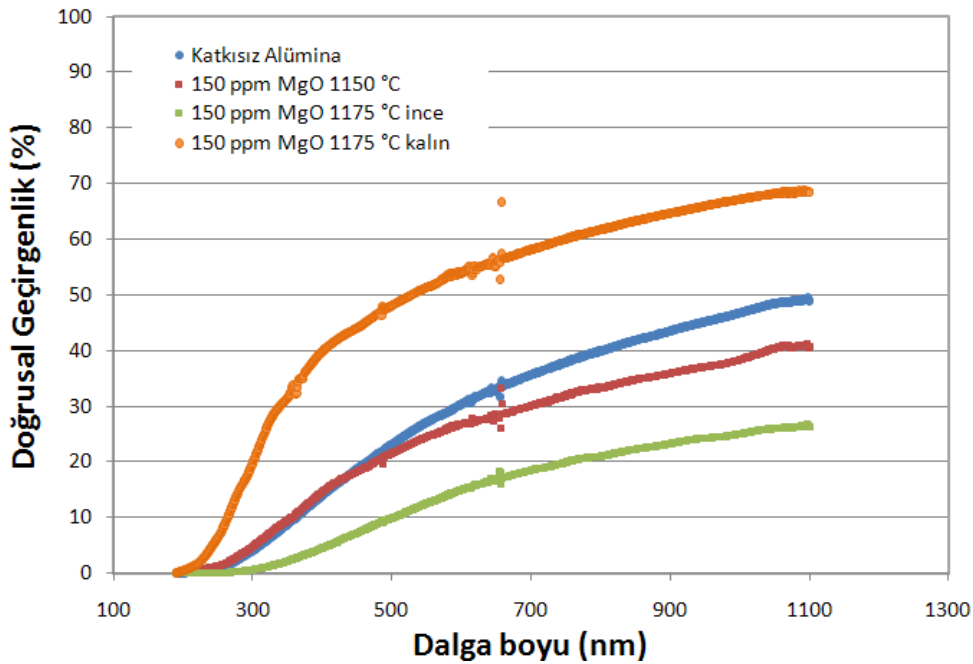


Şekil 4.26 : SPS ile üretilen alümina numunelerin objektife konulması ile elde edilen görüntüler a. Inframmat Advanced Materials tozu ile elde edilen en yüksek yoğunluklu numune (1.8) b. TM-DAR marka toz ile sinterlenen katkısız alümina (2.3) c. 150 ppm MgO içeren TM-DAR marka toz ile spark plazma sinterlenen alümina (2.4) d. 2.4 kodlu numunenin 900 °C’de 50 saat süre ile tavlanan alümina

Şekil 4.26 0,6 mm kalınlığındaki alümina numunelerin görünür ışıktaki saydamlıklarını göstermektedir. Şekil 4.26.a’da malzemenin geçirgenliğinin görülebilmesi için objektifin bir kısmına konulan Inframmat Advanced Materials firmasından temin edilen alümina tozlar kullanılarak sinterlenen numune, fondaki görüntünün elde

edilmesine engel olmuş, diğer toz ile sinterlenen numunelerde net görüntüler elde edilebilmiştir.

Şekil 4.27’de UV-Vis Spektrofotometresi ile malzemelerin geçirgenlik değerleri 190-1100 nm dalgaboyu aralığında ölçülmesi sonucu elde edilen grafik görülmektedir. Spektrofotometrede bilindiği gibi ışık kaynağının dik gelen açısı altında numunenin geçirgenlik değerleri ölçülmüştür. Aynı dalgaboylarındaki değerleri Çizelge 4.5’de verilmiştir. En yüksek doğrusal geçirgenlik değeri, 150 ppm MgO içeren 5 °C/dk ısıtma hızı kullanılarak 80 MPa basınç altında 1175 °C’de 20 dakika süre ile sinterlenen numunede görülmüştür. 400 ila 700 nm dalga boylu görünür ışıktaki en yüksek değere 470 nm dalgaboyunda % 66,6 değeri ile ulaşılmışken, genel geçirgenlik görünür ışık dalga boyunda % 50 – 60 arasında, artan dalga boyu ile artmaktadır.



Şekil 4.27 : Saydam alüminaların gönderilen ışığın dalga boyuna göre % doğrusal geçirgenlik değeri.

Çizelge 4.5 : SPS ile elde edilen malzemelerin spektrofotometre kullanılarak çeşitli dalga boylarında ölçülen doğrusal ışık geçirgenlik değerleri

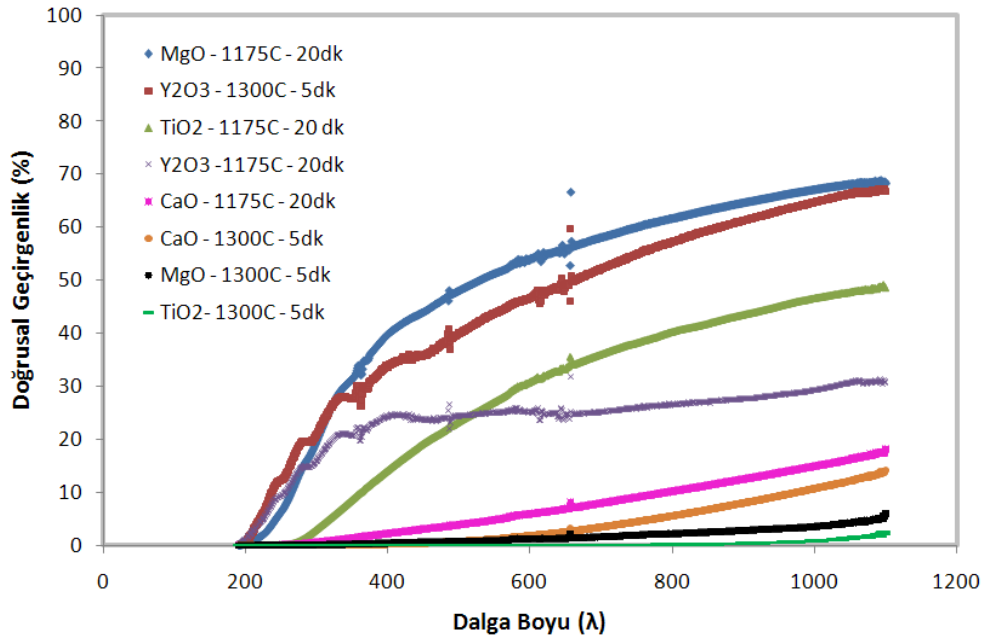
Numune			
	T (550 nm)	T (680 nm)	T (1100 nm)

2.8	% 52	% 58	% 70
2.3	% 27	% 35	% 49
2.4	% 24	% 29	% 41
2.7	% 13	% 18	% 26

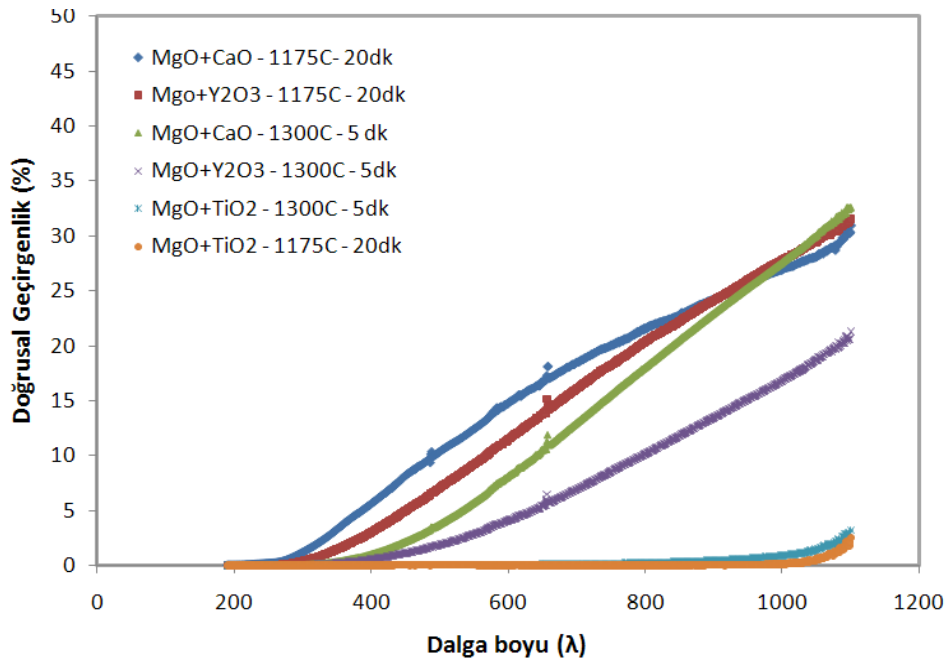
Aynı dalga boyunda numunelerin ışık geçirgenlikleri incelendiğinde, yavaş ısıtmanın doğrusal ışık geçirgenliğini artırdığı gözlemlenmiştir. Aynı şartlarda üretilen 2.3 ve 2.4 kodlu numuneler kıyaslandığında, yapılan 150 ppm MgO ilavesinin ışık geçirgenlik değerinin düşürdüğü belirlenmiştir. Sinterleme işleminin, son ürün 1,2 mm olacak şekilde gerçekleştirilmesi, numunenin doğrusal ışık geçirgenliğinin azalmasına neden olmuştur. Bunun sebebinin, spark plazma sinterleme işlemi sırasında kullanılan grafit kalıp ve kağıtların, az miktarda toz kullanıldığında yapıyı kirletmesi olduğu düşünülmektedir.

Ayrıca, Inframat Advanced Materials firmasından alınan tozlar kullanılarak sinterlenen numunelerde doğrusal ışık geçirgenliğinin görülmemesinin, yapıda bulunan monoklinik fazdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bilindiği gibi, monoklinik kristal yapılarının latis parametreleri birbirinden farklıdır. Bu farklılığın, ışık saçılımına neden olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.28’de tekli dopant içeren ve yavaş ısıtma rejimi ile (8 °C/dk) ısıtılarak 1175 °C’de 20 dakika ve 1300 °C’de 5 dakika süre ile spark plazma sinterlenmesi ve 1000 °C’de 10 dakika süre ile tavlanması sonucu elde edilen numunelerin değişen dalga boyu ile ışık geçirgenlik değerleri kıyaslanmaktadır. Görünür ışık dalgaboyunda (400-700 nm) en yüksek ışık geçirgenliğine 150 ppm MgO içeren alümina numunenin 1175 °C’de 20 dakika süre ile sinterlenmesi sonucu ulaşılmıştır. 150 ppm MgO içeren alüminanın sinterleme sıcaklığının 1300 °C’ye çıkarılması, sinterleme süresinin 5 dakikaya düşürülmesi ile geçirgenlik değeri çok belirgin bir şekilde düşmüştür. Fakat aynı sıcaklık (1300 °C) ve bekleme süresi (5 dk) 150 ppm Y₂O₃ içeren alümina numunenin üretimi için seçildiğinde, ışık geçirgenlik değerinin oldukça olumlu etkilendiği görülmektedir. Yapıya eklenen CaO, çalışılan dört dopant içerisinde (MgO, Y₂O₃, TiO₂ ve CaO) ışık geçirgenliği açısından alüminayı en olumsuz etkileyen katkı olmuştur.



Şekil 4.28 : Tekli dopant içeren ve yavaş ısıtılan alüminaların değişen dalga boyu ile ışık geçirgenlik değerleri



Şekil 4.29 : Çiftli dopant içeren ve yavaş ısıtılan alüminaların değişen dalga boyu ile ışık geçirgenlik değerleri

Yapıya dopantların çift olarak ilave edilmesi de alümina numunelerin ışık geçirgenlik değerlerinin negatif etkilemiştir. 150 ppm MgO ve 150 ppm TiO₂'nin yapıya beraber ilavesi, numunenin opak bir görünüme sahip olmasına neden olmuştur. 150 ppm MgO ve 150 ppm CaO'in ise yapıya birlikte ilavesi, sadece 150 ppm CaO içeren alümina numuneler ile kıyaslandığında ışık geçirgenliğini artırıcı bir

rol oynamıştır. 150 ppm MgO + 150 ppm CaO ve 150 ppm MgO + 150 ppm Y₂O₃ içeren tozların 1175 °C’de 20 dakika sinterlenmeleri sonucu elde edilen numuneler görünür ışık dalga boylarında (400-700 nm) ışık geçirgenlik değerleri yaklaşık % 15’lerde kalmıştır.

Hızlı ısıtılarak (100 °C/dk) 1300 °C’de 5 dakika süre ile sinterlenen numunelerden hiçbiri (tekli ve çiftli dopant içeren) ışık geçirgenliği göstermemiştir. Hızlı ısıtma ile prosesin kısa sürede tamamlanması yapıda var olan porların giderilememesine neden olmuştur. Ayrıca, literatürde Kim ve arkadaşlarının [69] çalışmalarında da belirtildiği gibi spark plazma sisteminde hızlı ısıtmalar için gereken yüksek doğrusal akım taneler arasında daha yüksek sıcaklıklar oluşmasına neden olarak tanelerin büyümesine yol açar. Hızlı ısıtma rejimleri ile spark plazma sinterleme sıcaklığına ısıtılan alümina numuneler boşluklu ve büyük taneli mikroyapı sergilemiş ve bu tipte mikroyapıya sahip alümina numunelerin hiçbirinde saydamlık görülmemiştir.



Şekil 4.30 : 8 °C/dk’lık ısıtma hızı ile ısıtılarak 1175 °C’de 20 dakika süre ile sinterlenen 150 ppm MgO ve 150 ppm Y₂O₃ içeren numune

5. GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışmada % 99,99 saflıkta ve ortalama 100 nm partikül boyutuna sahip iki farklı alümina toz ile spark plazma sinterleme yöntemi kullanılarak son derece yüksek rölatif yoğunluğa sahip transparan alumina malzemelerin üretilmesi amaçlanmıştır.
2. Inframat Advanced Materials firmasından temin edilen toz yapısında, rombohedral ve monoklinik olmak üzere iki farklı kristal yapılı alümina bulunurken, Taimei Chemicals şirketinin TM-DAR markalı tozu sadece rombohedral alümina içermektedir.
3. Inframat Advanced Materials firmasından temin edilen toz kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde, en yüksek rölatif yoğunluk % 99,7 değeri ile, % 0,1 MgO ilavesi ile 120 °C/dk'lık ısıtma hızı ile ısıtılarak 1300 °C'de 80 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen numunede elde edilmiştir. Sinterleme sıcaklığının düşmesi, numunelerin yoğunluk değerlerini olumsuz yönde etkilemiştir. Yapıya ağırlıkça % 0,1 MgO doplanması, 1200 ve 1300 °C spark plazma sinterleme sıcaklığı ile sinterlenen numunelerde, yoğunluğu artırmıştır fakat yapıya eklenen % MgO miktarı artıkça, elde edilen yoğunluk düşmüştür. 1300 ve 1340 °C spark plazma sinterleme sıcaklıklarında MgO ve Y₂O₃'in toplamda ağırlıkça % 0,4 dopant içerecek şekilde Inframat Advanced Materials marka alüminaya etkisi incelenmiş, Y₂O₃ ve MgO'in birlikte katkılı olduğu numuneler, sadece Y₂O₃ ve sadece MgO katkılı numunelere kıyasla daha düşük yoğunluk göstermişlerdir.
4. TM-DAR tozlar ile yapılan deneyler üç farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Yüksek sıcaklık (1300 °C), kısa süre (5 dk) ile sinterlenen numunelerde, iki farklı ısıtma rejimi (8 °C/dk ve 100 °C/dk) uygulanmıştır. 100 °C/dk ile ısıtılarak sinterlenen numunelere herhangi bir ön işlem yada tavlama işlemi uygulanmamıştır. Düşük sıcaklık (1175 °C) ve uzun süre (20 dk) ile spark plazma sinterlenen numuneler ile yavaş ısıtılarak 1300 °C'de 5 dakika sinterlenen numunelere bekleme süresinin

ardından 1000 °C’de 10 dakika süre ile tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Herhangi bir katkı içermeyen alümina numunelerde rölatif yoğunluk en yüksek % 99,5 değerine ulaşmıştır. Tekli dopant içeren numunelerde, rölatif yoğunluk değerleri % 98,8 ile % 100 yoğunluk arasında değişmiştir. MgO ve Y₂O₃ ilaveleri CaO ve TiO₂ ilavelerine kıyasla daha yüksek yoğunlukta son ürünlerin elde edilebilmesini mümkün kılmıştır. Sinterleme sıcaklığı 1300 °C’de sinterleme süresi 5 dakikada tutulurak yapılan deneylerde ısıtma hızının 100 °C/dk’dan 8 °C/dk’ya düşürülmesi ile rölatif yoğunlukta artış görülmüştür. Sinterleme süresinin 20 dakikaya çıkarılması ile 1175 °C gibi düşük spark plazma sinterleme sıcaklığında bile sinterlenen numunelerde oldukça yüksek yoğunlukta son ürünler elde edilmiştir. Çift dopant içeren numunelerde ise, tekli dopant içeren numunelere kıyasla daha yüksek rölatif yoğunluk değerlerine rastlanmıştır. Elde edilen rölatif yoğunluk değerleri % 98,5 ile % 100 arasında değişmiştir.

5. Inframat Advanced Materials tozlarından hareketle sinterlenen numunelerden elde edilen sertlik değerleri 11,5 ile 24,1 GPa, hesaplanan kırılma tokluğu ise 3,5 ile 4,9 MPa. m^{1/2} değerleri arasında değişmiştir. Alüminaya MgO katılması, katılan MgO miktarının artırılması, uygulanan ön basınç ile kademeli sinterleme, yapıya Y₂O₃ ve MgO’ın birlikte katılması sertliği artırıcı rol oynamıştır. Ölçümler sonucu elde edilen sertlik değerleri 15,8 ile 24,7 GPa arasında değişim gösterirken, kırılma tokluğu 3,3 ile 4,9 MPa.m^{1/2} değerleri arasında değişmiştir. Taimei Chemicals şirketinden temin edilen katkısız alümina numunelerinin sertlik değeri 1300 °C’de 5 dakika süre ile hızlı sinterlenen numunelerde oldukça düşük iken, 80 MPa basınç altında 1175 °C’de 20 dakika süre ile sinterlenen katkısız alüminanın sertlik değeri 22,5 GPa değerine ulaşmıştır. Tekli dopant içeren TM-DAR marka alümina numunelerde 1175 °C’de 20 dakika süre ile sinterlenen numunelerde, 1300 °C’de hem hızlı hem de yavaş ısıtma rejimi uygulanan numunelere kıyasla daha yüksek sertlik değerlerine rastlanmıştır. En yüksek sertlik değeri 24,7 ± 0,3 GPa ile 150 ppm CaO içeren numunede elde edilmiştir. Çiftli dopant içeren alümina numunelerde ise en yüksek sertlik değeri 24,2 GPa ile 1175 °C’de 20 dakika süre ile sinterlenen 2.28 kodlu içeriğinde 150 ppm MgO ve 150 ppm CaO bulunan numunenin olmuştur. Hem tekli, hem de ikili dopant içeren numunelerde yapıya 150 ppm CaO ilavesinin diğer dopantlara kıyasla sertliği belirgin bir şekilde artırırken kırılma tokluğunu düşürdüğü

gözlemlenmiştir. Daha homojen ve porlu mikroyapıya sahip numunelerde, kırılma tokluğu değerleri artmıştır. Bunun sebebi, yapıda bulunan nanometre boyutlarındaki porların çatlakların ilerlemesini önleyerek, yüksek kırılma tokluğu değeri elde edilmesini sağlamasıdır.

6. Inframat Advanced Materials'dan temin edilen tozlardan hareketle, spark plazma sinterleme sıcaklığının artışı ile difüzyonun kolaylaşmasına bağlı olarak yapıdaki boşluk miktarının azaldığı görülmektedir. Artan sinterleme süresi de, tanenin büyümesine neden olmaktadır. Yapıya katılan ağırlıkça % 0,1 MgO ise, aşırı tane büyümesini engellemiş ve tane boyutunun küçük kalmasında etkili olmuştur. Ağırlıkça % 0,1 MgO ve % 0,3 Y₂O₃ ilavesi son derece homojen bir mikroyapı elde edilmesini mümkün kılmıştır. 1175 °C'de 20 dakika süre ile 80 MPa basınç altında vakum atmosferinde sinterlenen ve tekli dopant içeren numunelerin spark plazma sinterlenmesi ile tüm numunelerde homojen mikroyapılar elde edilmiş ve taneler oldukça küçük kalmıştır. Özellikle 150 ppm MgO ve 150 ppm Y₂O₃ ihtiva eden numunelerde oldukça boşluksuz bir mikroyapı elde edilmiştir. Aynı proses parametrelerinde üretilen tekli dopantlı numunelere kıyasla, çift dopant içeren numunelerde daha büyük tanelere ve daha boşluksuz bir yapıya ulaşılmıştır. Yapıya 150 ppm MgO ve 150 ppm TiO₂'nin birlikte eklenmesi, sadece 150 ppm TiO₂ içeren numunedeki boşlukları ortadan kaldırmıştır. Ayrıca, tekli dopant içeren numunelerde tane büyüklüğü açısından, çift dopant içeren numunelere oranla daha homojen bir mikroyapı gözlemlenmiştir.
7. Inframat Advanced Materials alümina tozlar ile yapılan deneyler sonucunda elde edilen numunelerin hiçbiri doğrusal ışık geçirgenliği göstermemiştir. Bunun sebebinin, bu tozda XRD analizi sonucu ortaya çıkan iki farklı kristal yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Monoklinik yapıda latis parametreleri birbirlerinden farklı değerde iken, rombohedral yapıda eşittir. Latis parametrelerindeki farklılık gelen ışığın saçılmasına neden olarak, malzemenin opak görünmesine neden olduğu düşünülmektedir.
8. Taimei Chemicals'dan temin edilen tozlar ile spark plazma sinterlenen numunelerden en yüksek doğrusal geçirgenlik değeri, 150 ppm MgO içeren alüminanın 5 °C/dk ısıtma hızı kullanılarak 80 MPa basınç altında 1175 °C'de 20 dakika süre ile sinterlenen numunede görülmüştür. 400 ila 700 nm dalga boylu

görünür ışıktaki en yüksek değere 470 nm dalga boyunda % 66,6 değeri ile ulaşılmışken, genel geçirgenlik görünür ışık dalga boyunda % 50 – 60 arasında, artan dalga boyu ile artmaktadır. Bu değer, literatürde belirtilen Stuer ve arkadaşlarının [78] SPS ile üretilmiş alümina seramikleri ile ulaştığı en yüksek doğrusal ışık geçirgenlik değerinden daha yüksektir.

KAYNAKLAR

- [1] **Carter, C. B., and Norton, M.G.**, 2007: Ceramic Materials Science and Engineering. Springer, New York, USA.
- [2] **Askeland, D. R., Phule, P. P., ve Wright, W. J.**, 2006: The Science and Engineering of Materials. Thomson, Stanford, USA.
- [3] **Shek, C. H., and Lai, J.K.L.**, 1997: Transformation Evolution and Infrared Absorption Spectra of Amorphous and Crystalline nano- Al_2O_3 Powders. *Nanostructured Materials*, Vol. **8**, no. 5, pp. 605-610.
- [4] **Carderelli, F.**, 2000: Materials Hanbook, Springer, Arizona, USA.
- [5] **DPT**, 2001: Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı: Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Metal Madenler Alt Komisyonu Boksit Çalışma Grubu Raporu. (DPT. 2625 - ÖİK. 636) ISBN: 975-19-2863, Ankara.
- [6] **Hart, L.D.**, 1990: Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook. American Ceramic Society, Westerville, Ohio, USA.
- [7] **Rodriguez, J.A., and Fernández-Garcia, M.**, 2007: Synthesis, Properties and Applications of Oxide Materials. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, USA.
- [8] **Mirjalili, F., Hasmaliza, M., Abdullah, L.C.**, 2010: Size-controlled synthesis of nano α -alumina particles through the sol-gel method. *Ceramics International*, 36, pp. 1253–1257.
- [9] **Bodaghi, M., Mirhabibi, A., Tahriri, M., Zolfonoon, H., Karimi, M.M.**, 2009: Mechanochemical assisted synthesis and powder characteristics of nanostructure ceramic of α - Al_2O_3 at room temperature, *Materials Science and Engineering B*, 162, pp. 155–161.
- [10] **Cheng, J., Agrawal, D., Zhang, Y., and Rustum, R.**, 2002: Microwave sintering of transparent alumina. *Mater. Lett.* 56, pp. 587–592.
- [11] **Ma, S., Quek, W.Q., Li, Q.F., Zhang, Y.F., Fuh, J.Y.H., and Lu, L.**, 2009: Sintering of translucent alumina. *Journal of Materials Processing Technology*, 209, pp. 4711–4715.
- [12] **Krell, A., Hutzler, T., and Klimke, J.**, 2007: Transparent Ceramics: Transmission Physics and Consequences for Materials Selection, Manufacturing, and Applications. *10th ECerS Conf., Göller Verlag, Baden-Baden*, pp. 2231-2241.
- [13] **Krell, A., Klimke, J., and Hutzler, T.**, 2009: Advanced spinel and sub- μm Al_2O_3 for transparent armour applications. *Journal of European Ceramic Society*, 29, pp. 275 – 281.

- [14] Tick, P.A., Borrelli, N.F., and Reaney, L.M., 2000: The relationship between structure and transparency in glass-ceramic materials. *Optical Materials*, Vol: 15, no. 1, pp. 81-91.
- [15] Edgar, A., Williams, G.V.M., and Hamelin, J., 2006: Optical scattering in glass ceramics. *Current Applied Physics*, 6, pp. 355–358.
- [16] Coble, R. L., and Lake, B., 1962: Transparent Alumina and Method of Preparation. *United States Patent Office*, No:3026210, dated 20.3.1962 .
- [17] Apetz, R., and Bruggen, M.P.B., 2003: Transparent alumina: A light scattering model. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, no. 3, 480-486.
- [18] Krell, A., Blank, P., Ma, H., and Hutzler, T., 2003: Transparent sintered corundum with high hardness and strength. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, no. 1, pp. 12-18.
- [19] Url-1 <<http://www.stanford.edu/group/ceramics/ceramicprocessing.html>> alındığı tarih 20.04.2011
- [20] Emek, M., 2007: Faz Dönüşümlerinin Nematik Sıvı Kristallerin Elektrooptik Özelliklerine Etkisi. Çukurova Üniversitesi Doktora tezi, Adana.
- [21] McCauley, J.M., and Corbin, N.D., 1979: Phase Relations and Reaction Sintering of Transparent Cubic Aluminum Oxynitride (AlON) Spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 62, 476-479.
- [22] Wei, G. C., 2007: Transparent Ceramics for Lighting. *10th ECerS Conf.*, Göller Verlag, Baden-Baden, pp. 2294-2299.
- [23] de With, G., van Dijk, H., 1984, Translucent Y3Al5O12 Ceramics. *Mat. Res. Bull.*, vol.19, 1669-1674.
- [24] Ikesue, A., Kinoshita, T., Kamada, K., and Yoshida, K., 1994: Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid- State Lasers. *Journal of the American Ceramic Society*, vol.78, pp. 1033-1040.
- [25] Chaim, R., Marder-Jaeckel, R., and Shen, J.Z., 2006: Transparent YAG Ceramics by surface softening of nanoparticles in spark plasma sintering. *Mater.Sc. and Eng. A-Structural Mater. Prop. Microstr. And Processing*, vol. 486, 1-2, pp. 439-446.
- [26] Li, J., Wu, Y.S., Pan, YB, Kou H.M., Shi, Y., and Guo J.K., 2008: Densification and microstructure evolution of Cr⁴⁺, Nd³⁺: YAG transparent ceramics for self Q switched laser. *Ceramics International*, vol. 34, pp. 1675-1679
- [27] Morita, K., Kim, B.N., Yoshida, H., and Hiraga, K., 2009: Spark Plasma Sintering Condition Optimization for Producing Transparent MgAl₂O₄ Spinel Polycrystal. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92 [6] 1208-1216.
- [28] Wang, C., and Zhao, Z., 2009: Transparent MgAl₂O₄ ceramic produced by spark plasma sintering. *Scripta Materialia*, vol. 61, pp. 193-196.

- [29] Morita, K., Kim, B.N., Hiraga, K., and Yoshida, H., 2008: Fabrication of transparent MgAl_2O_4 spinel polycrystal by spark plasma sintering process. *Scripta Materialia*, vol. 58, pp. 1114-1117.
- [30] Yeheskel, O., and Tevet, O., 1999: Elastic moduli of transparent yttria. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, pp. 136-144.
- [31] Url-1 <<https://www.llnl.gov/str/April06/Soules.html>> alındığı tarih 11.04.2011
- [32] Tsukuma, K., and Yamashita, I., 2008: Transparent 8 mol % $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (8Y) Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91 [3], pp. 813-818.
- [33] Jones, M. I., Hyuga H., Hirao, K., and Yamauchi Y., 2004: Highly Transparent Lu- α SiAlON. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87 [4], pp. 714–716.
- [34] Zhang, G., 2009: Transparent mullite ceramic from single phase gel by Spark Plasma Sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol.29, pp. 2705-2711.
- [35] Yamashita, I., and Tsukuma, K., 2009: Translucent Al_2O_3 - $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ Composite. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92 [9], pp. 2136–2138.
- [36] Haglund, S., and Argen, J., 1998: Solid State sintering of cemented carbides; an experimental study. *Zeitschrift fur metallkunde*, vol. 89, pp. 316-322.
- [37] Peelen, J. G. J., 1979: Transparent Hot-Pressed Alumina, I: Hot Pressing of Alumina. *Ceram. Znt.*, vol. 5, 121, pp. 70-75.
- [38] Peelen, J. G. J., 1979: Transparent Hot-Pressed Alumina, II: Transparent Versus Translucent Alumina. *Ceram. Znt.*, vol. 5 [2], pp. 115-119.
- [39] Kwon, O. H., Nordahl, C.S. and Messing, G.L., 1995: Submicrometer Transparent Alumina by Sinter Forging Seeded $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78 [21], pp. 491-494.
- [40] Mao, X., Shimai, S., Dong, M.. and Wang, S., 2008: Gelcasting and Pressureless Sintering of Translucent Alumina Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91 [5], pp. 1700–1702.
- [41] Upadhyaya, G.S., 2000: Sintered Metallic and Ceramic Materials, preparation, Properties and Applications, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [42] Krell, A. and Ma, H.W., 2003: Sintering Transparent and Other Sub- μm Alumina, *Ber. Dt. Keram. Ges.*, vol. 80, no. 4, pp. E41-E45
- [43] Krell, A., Blank, P., Ma, H., and Hutzler, T., 2003: Transparent sintered corundum with high hardness and strength, *J.Am.Ceram. Soc.*, vol. 86, pp. 12-18.
- [44] Mizuta, H., Oda, K., Shibasaki, Y., Maeda M., Machida M., and Ohsima K., 1992: Preparation of High Strength and Translucent Alumina by Hot Isostatic Pressing. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75 [2] pp. 469-473.
- [45] Munir, Z.A., Anselmi-Tamburini, U., Ohyanagi M., 2006: The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*, vol. 41, pp. 763-777.

- [46] **Orru, R., Licheri, R., Locci. A.M., Cincotti A., Cao. G.C.,** 2009: Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/asisted sintering. *Materials Science and Engineering*, vol. 63, pp. 127-287.
- [47] **Omori, M.,** 2000: Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS). *Materials Science and Engineering A287*, pp. 183–188.
- [48] **M. Ishiyama,** “Plasma activated sintering (PAS) system”, in: Y.Bando, K. Kosuge (Ed.), *Proceedings of the 1993 Powder Metall. World Congress*, Kyoto, Jpn. Soc. Powder & Powder Metall. Japan, 1993, pp. 931–934.
- [49] **Khor, K.A., Cheng, K.H., Yu, L. G., and Boey F.,** 2003: Thermal conductivity and dielectric constant of spark plasma sintered aluminium nitride. *Materials Science and Engineering*, A347 (2003) 300-305.
- [50] **Sciti, D., and Nygren, M.,** 2008: Spark plasma sintering of ultra refractory compounds. *Journal of Materials Science*, vol. 43, pp. 6414-6421.
- [51] **Chaim, R. Shen, Z., and Nygren, M,** 2004: Transparent nanocrystalline MgO by rapid and low-temperature spark plasma sintering. *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 9, pp. 2527-2531.
- [52] **Margulis, M., and Chaim R.,** 2005: Densification maps for spark plasma sintering of nanocrystalline MgO ceramics. *Materials Science and Engineering A* 407, pp.180–187.
- [53] **Chaim, R.,** 2006: Superfast densification of nanocrystalline oxide powders by spark plasma sintering. *J. of Mater. Sc.*, vol. 41, no. 23, pp. 7862-7871.
- [54] **Chaim, R., Marder-Jaeckel, R., and Shen JZ,** 2006: Transparent YAG Ceramics by surface softening of nanoparticles in spark plasma sintering. *Mater.Sc. and Eng. A-Structural Mater. Prop. Microstr. And Processing*, vol. 486, no. 1-2, pp. 439-446.
- [55] **Chaim, R., Kalina, M., and Shan, JZ,** 2007: Transparent Yttrium aluminium garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering. *J.of Eur. Ceram. Soc.*, vol.27, no.11, pp.3331-3337.
- [56] **Kleiman, S., and Chaim, R.,** 2007: Thermal stability of MgO nanoparticles. *Mater. Letter.*, vol.61, no. 23-24, pp. 4489-4491.
- [57] **Chaim, R.,** 2007: Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics. *Mater.Sc. and Eng. A-Structural Mater. Prop. Microstr. And Processing*, vol.443, 1-2, pp. 25-32.
- [58] **Chaim, R., and Shen, J.Z.,** 2008: Grain size control by pressure application regime during spark plasma sintering of Nd-YAG nanopowders, *J. Mater. Sc.*, vol. 43, no. 14, pp. 5023-5027.
- [59] **Chaim R., Levin M., Shlayer A., and Estournes, C.,** 2008: Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review 2. *Advances In Applied Ceramics*, vol. 107, 3, pp. 159-169.

- [60] Reis, J, and Chaim, R., 2008: Densification maps for spark plasma sintering of nanocrystalline MgO ceramics: Particle coarsening and grain growth effects. *Mater.Sc. and Eng. A-Structural Mater. Prop. Microstr. And Processing*, vol. 491, 1-2, pp. 356-363.
- [61] Ehre, D., and Chaim, R., 2008: Abnormal hall-petch behavior in nanocrystalline MgO ceramic. *J Mater. Sc.*, vol.43, no. 18, pp. 6139-6143.
- [62] Chaim, R., Shlayer, A., and Estournes, C., 2009: Densification nanocrystalline Y2O3 ceramic powder by spark plasma sintering. *J. Euro. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 1, pp. 91-98.
- [63] Even-Zur, O.T., and Chaim, R., 2009: Effect of green density and electric field direction on densification of YAG nano-powders by spark plasma sintering. *J.Mater. Sc.*, vol. 44, no. 8, pp. 2063-2068.
- [64] Wang, W., Chen, L. D., and Hirai, T., 2000: Densification of Al2O3 Powder Using Spark Plasma Sintering. *J. Mater. Res.*, 15 [4] pp. 982–987.
- [65] Oh, T., Tajima, K.I., Ando, M., and Ohji, T., 2000: Strengthening of Porous Alumina by Pulse Electric Current Sintering and Nanocomposite Processing. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83 [5], pp. 1314–1316.
- [66] Shen, Z., Johnsson, M., Zhao, Z., and Nygren, M., 2002: Spark Plasma Sintering of Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85 [8] pp. 1921–27.
- [67] Zhou, Y., Hirao, K., Yamauchi, Y. and Kanzaki, S., 2004: Densification and grain growth in pulse electric current sintering of alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, pp. 3465-3470.
- [68] Kim, B.N., Hiraga, K., Morita, K., and Yoshida H., 2007: Spark plasma sintering of transparent alumina. *Scripta Materialia*, vol. 57, pp. 607-610.
- [69] Kim, B.N., Hiraga, K., Morita K., Yoshida, H., Miyazaki T., and Kagawa Y., 2009: Microstructure and optical properties of transparent alumina. *Acta Materialia* vol. 57, pp. 1319-1326.
- [70] Kim, B.N., Hiraga, K., Morita, K., and Yoshida, H., 2009: Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark plasma sintered alumina. *Journal of European Ceramic Society*, vol. 29, pp. 323-327.
- [71] Murayama N., and Shin W., 2000: Effect of rapid heating on densification and grain growth in hot pressed alumina. *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 108, pp.799-802.
- [72] Jiang, D., Hulbert, D.M., Anselmi-Tamburini, U., Ng, T., Land, D., and Mukherjee, A.K., 2007: Windows and dome technologies and materials. *Proceeding of the soc. of photo-optical instrumentation engineering*, vol: 6545, pp: 504-509.
- [73] Jiang, D.T., Hulbert, D.M., Anselmi-Tamburini, U., Ng, T., Land, D., and Mukherjee, A.K., 2008: Optically transparent polycrystalline Al₂O₃ Produced by spark plasma sintering. *J.Am.Ceram.Soc.*, 91 [1], pp.151-154.

- [74] **Salamon, D., and Shen Z.**, 2008: Pressure-less spark plasma sintering of alumina. *Materials Science and Engineering A*, vol.475, pp. 105-107.
- [75] **Kim, D.S., Lee, J.H., Sung, R.J, Kim, S.W., Kim, H.S., and Park, J.S.**, 2007: Improvement of translucency in Al₂O₃ ceramics by two step sintering technique. *J.Eur.Cer.Soc.*, vol. 27, pp. 3629-3632.
- [76] **Chen, Z., Li, J., Xu, J., and Hu, Z.**, 2008: Fabrication of YAG transparent ceramics by two step sintering. *Ceramics International*, vol. 34, pp. 1709-1712.
- [77] **Yoshimura, N.H., and Goldenstein, H.**, 2009: Light Scattering in polycrystalline alumina with bi-dimensionally large surface grains. *J. Eur. Cer. Soc.*, vol. 29, pp. 293-303.
- [78] **Stuer, M., Zhao, Z., Aschauer, U., and Bowen, P.**, 2010: Transparent polycrystalline alumina using spark plasma sintering: Effect of Mg, Y and La doping. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30 pp. 1335–1343.
- [79] **Park, C.W., and Yoon, D.Y.**, 2000: Effects of SiO₂, CaO₂, and MgO additions on the grain growth of alumina. *J Am Ceram Soc*, vol. 83, pp. 2605–2609.
- [80] **Jo, W., Kim, D.Y., and Hwang, N.M.**, 2006: Effect of interface structure on the microstructural evolution of ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, pp. 2369–80.
- [81] **Sato, E., and Carry, C.**, 1996: Ytria doping and sintering of submicrometer-grained α -alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* vol. 79, pp. 2156–2160.
- [82] **Voytovych, R., MacLaren, I., Gulgun, M.A., Cannon, R.M., and Rühle, M.** 2002: The effect of yttrium on densification and grain growth in alpha-alumina. *Acta Mater*, vol. 50, pp. 3453–3463.
- [83] **Fang, J.X., Thompson, A.M., Harmer, M.P., and Chan, H.M.**, 1997: Effect of yttrium and lanthanum on the final-stage sintering behavior of ultrahigh-purity alumina. *J Am Ceram Soc* vol. **80**, pp. 2005–2012.
- [84] **Chakravarty, D., Bysakh, S., Muraleedharan K., Rao, T.N., and Sundaresan R.**, 2008: Spark Plasma Sintering of Magnesia Doped Alumina with High Hardness and Fracture Toughness. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, [1], pp. 203-208.
- [85] **Nanni, P., Stoddart, C.T.H., and Hondros, E.D.**, 1976: Grain Boundary Segregation and Sintering in Alumina, *Mater. Chem.*, vol. 1, pp. 297-320.
- [86] **Gulgun, M.A., Putlayev, V., and Rühle, M.**, 1999: Effects of Yttrium Doping α -Alumina: I, Microstructure and Microchemistry, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **82**, [7], pp. 1849–1856.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Burcu APAK

Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul / 21.01.1988

Lisans Üniversitesi : İstanbul Teknik Üniversitesi

Yüksek Lisans Üniversitesi : İstanbul Teknik Üniversitesi

Yayın Listesi:

- **Apak B.**, Goller G., Yucel O., Sahin F.C., “The effects of codoping Y_2O_3 on MgO doped Spark Plasma Sintered Al_2O_3 ”, Advances in Science and Technology Vol. 63 (2010) pp 74-78, 12th International Ceramic Congress CIMTEC, June 2010, Montecatini Terme/Italy.
- **Apak B.**, Goller G., Yucel O., Sahin F.C., “The effects of heating rate on magnesia doped alumina prepared by SPS”, 34th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites: pp. 3-7 (2010).

